

المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج



تخصص تقنية التصنيع الغذائي

تحليل الأغذية

١٥٢ صنع

طبعة ١٤٢٩ هـ

مقدمة

الحمد لله وحده، والصلاة والسلام على من لا نبي بعده، محمد وعلى آله وصحبه، وبعد:

تسعى المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني لتأهيل الكوادر الوطنية المدربة القادرة على شغل الوظائف التقنية والفنية والمهنية المتوفرة في سوق العمل، ويأتي هذا الاهتمام نتيجة للتوجهات السديدة من لدن قادة هذا الوطن التي تصب في مجملها نحو إيجاد وطن متكامل يعتمد ذاتياً على موارده وعلى قوة شبابه المسلح بالعلم والإيمان من أجل الاستمرار قدماً في دفع عجلة التقدم التنموي، لتصل بعون الله تعالى لمصاف الدول المتقدمة صناعياً.

وقد خطت الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج خطوة إيجابية تتفق مع التجارب الدولية المتقدمة في بناء البرامج التدريبية، وفق أساليب علمية حديثة تحاكي متطلبات سوق العمل بكافة تخصصاته لتلبي متطلباته، وقد تمثلت هذه الخطوة في مشروع إعداد المعايير المهنية الوطنية الذي يمثل الركيزة الأساسية في بناء البرامج التدريبية، إذ تعتمد المعايير في بنائها على تشكيل لجان تخصصية تمثل سوق العمل و المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني بحيث تتوافق الرؤية العلمية مع الواقع العملي الذي تفرضه متطلبات سوق العمل، لتخرج هذه اللجان في النهاية بنظرة متكاملة لبرنامج تدريبي أكثر التصاقاً بسوق العمل، وأكثر واقعية في تحقيق متطلباته الأساسية.

وتتناول هذه الحقيبة التدريبية " تحليل الأغذية " لمتدربي قسم" تقنية التصنيع الغذائي " للكليات التقنية موضوعات حيوية تتناول كيفية اكتساب المهارات اللازمة لهذا التخصص.

والإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج وهي تضع بين يديك هذه الحقيبة التدريبية تأمل من الله عز وجل أن تسهم بشكل مباشر في تأصيل المهارات الضرورية اللازمة، بأسلوب مبسط يخلو من التعقيد، وبالاستعانة بالتطبيقات والأشكال التي تدعم عملية اكتساب هذه المهارات.

والله نسأل أن يوفق القائمين على إعدادها والمستفيدين منها لما يحبه ويرضاه، إنه سميع مجيب الدعاء.

الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

تمهيد

الحمد لله رب العالمين، والصلاة والسلام على أشرف المرسلين، نبينا محمد النبي الأمين، ومن اتبع هديه إلى يوم الدين.

هذه الحقيبة في تحليل الأغذية (الجزء النظري)، نقدمها لمتدربي قسم تقنية التصنيع الغذائي، وقد راعينا فيها تنقيح وتحديث وتبسيط المعلومات بما يتناسب مع المتدربين وفقا للمنهج التدريبي المعتمد.

من الضروري تقدير تركيب الغذاء ودراسة مختلف صفاته سواء لقطاع التصنيع الغذائي أو للسلطات الصحية الحكومية، ويجابه علماء التغذية تحديا كبيرا في ضرورة التحديد الدقيق لتركيب المادة الغذائية في مختلف مراحل إنتاجها بدءا من المواد الخام، وأثناء تصنيعها وصولا إلى المنتج النهائي. وبمعرفة تركيب المادة الغذائية يمكن تقدير قيمتها الغذائية، والتعرف على صفاتها الوظيفية، وضمان سلامتها الصحية. وعادة ما تملي طبيعة المادة الغذائية على القائم بعملية التحليل اختياره لطريقة التحليل المناسبة حيث نجد أن نفس المكون تتغير طريقة تحليله وتتبدل تبعا لطبيعة المادة الغذائية المراد تحليلها. ويعتمد نجاح أي تحليل لأي مكون من مكونات المادة الغذائية على الاختيار المناسب لطريقة التحليل بحيث تتواءم مع طبيعة المنتج ثم إعداد العينة بالطريقة الصحيحة، وإجراء التحليل بعناية بالغة بواسطة متخصصين يدركون أهمية وأسباب إجراء كل خطوة من خطوات التحليل، وفي النهاية تتم عملية حساب النتائج ومن ثم تفسيرها بالصورة المنطقية المناسبة.

وعادة ما يتأثر اختيار الطريقة لتحليل غذاء ما على تركيبه الكيميائي. وتصدر الطرق الرسمية لتحليل المنتجات الغذائية معروفة عالميا مثل هيئة المحللين الكيميائيين الرسمية AOAC والهيئة الأمريكية لكيميائي الحبوب AACC والهيئة الأمريكية لكيميائي الزيوت AOCS. وتقدم هذه الهيئات وغيرها المراجع والمجلات العلمية التي تنشر فيها هذه الطرق التحليلية بالإضافة لتقديمها خدمات أخرى كالتدريب والمؤتمرات العلمية.

وهذه الحقيبة تتناول أهمية دراسة تحليل الأغذية وكيفية أخذ عينة التحليل وكيفية حفظها،وطرق التقدير المختلفة، وتقدير مكونات المادة الغذائية، هذا بالإضافة إلى تفسير التغيرات التي تحدث بالأغذية بعد الحصاد وأثناء خطوات التصنيع المختلفة.

والله نسأل أن يجعل هذا العمل خالصا لوجه الكريم، وأن ينتفع به المتدربون ويكون خير عون لهم على التقدم في هذا المجال الحيوي الهام، وهو الهادي إلى سواء السبيل.

تحليل الأغذية

تحليل الأغذية وعينة التحليل

تحليل الأغذية وعينة التحليل

١

الوحدة الأولى: تحليل الأغذية وعينة التحليل

الجدارة: التعرف على علم تحليل الأغذية ومكونات الغذاء وكيفية تحضير العينة للتحليل.

الأهداف: أن يتعرف المتدرب على علم تحليل الأغذية وعلاقته بالعلوم الأخرى وأيضا مكونات الغذاء التي يجرى لها التحليل بالإضافة إلى كيفية أخذ العينة وحفظها لحين التحليل.

مستوى الأداء المطلوب: أن يصل المتدرب إلى إتقان الجدارة بنسبة ٩٠٪.

الوقت المتوقع للتدريب: ٤ ساعات

الوسائل المساعدة:

- بعض الكتب والمراجع.
- جهاز عرض باستخدام الحاسب.
- بعض الصور والمعلقات ووسائل الإيضاح.

متطلبات الجدارة: الاطلاع على بعض الكتب والمراجع في مجال الكيمياء الحيوية والعضوية بالإضافة إلى بعض التكليفات من مدرب المقرر بعمل بعض التقارير.

تحليل الأغذية وعينة التحليل

مقدمة Introduction

قد يبدو لكثير من الناس أن علم تحليل الأغذية لا يزيد عن كونه موضوعا من مواضيع الكيمياء العامة أو الكيمياء التحليلية، وهذا فعلا كان في بداية تكوينه إلا أنه سرعان ما نما وتطور وازدادت أهميته لتعامله مع مكونات الغذاء وتبعا لذلك خصصت له معاهد كثيرة لتدريسه في أماكن كثيرة من العالم وإن كانت هذه الأهمية لم تتضح في بلادنا إلا منذ وقت قريب.

ولتحليل الأغذية دور رئيسي في تحقيق رغبات المستهلك في الحصول على السلع الغذائية التي يصبو إليها، فالمستهلك الواعي يعلم علم اليقين علاقة الغذاء بالصحة، ولذلك فهو لا يتناول الغذاء إلا إذا توفرت لديه معلومات كافية عن تركيبه العام، ومحتواه من الفيتامينات والعناصر المعدنية ومقدار سعراته الحرارية، ولذلك أصبحت بطاقة المنتج بها تلك المعلومات (البطاقة الغذائية) وبطبيعة الحال فإن تلك المعلومات لن تتوفر إلا بالتحليل الكيميائي الدقيق للغذاء.

التطور التاريخي لعلم تحليل الأغذية

يُمكن تلخيص التطورات التاريخية لعلم تحليل الأغذية في الآتي:

١- في عام ١٥٤٦- ١٦١٦ م نشر العالم Indreas Libavius نتائج أبحاثه في تحليل الأغذية ولقد قام في ١٦٠٦ م بنشر بحوثه على تحليل المياه المعدنية ثم تلاها ببحوث عن تركيب وتحليل الخمور والنبيذ.

٢- في عام ١٦٢٦- ١٦٩٧ م كان للعالم Fransesco Redi السبق في مجال غش الأغذية وطرق الكشف عنها.

٣- في عام ١٦٧٣ م استخدم Leeuwendhock الميكروسكوب في تحليل اللبن والخل والشاي والقهوة.

٤- في عام ١٧٠٢ م نشر العالم Lewis Lemery أبحاثه العديدة عن الأغذية.

٥- في عام ١٧٣٥ م أثبت Andreas Marggraf وجود السكر في عصير البنجر.

٦- في عام ١٧٧٥- ١٨٧٥ م في هذه الفترة تم بناء الهيكل الخاص بأساسيات كيمياء الأغذية كما عُرفة الكثير من الاختبارات الكيماوية الكمية.

٧- في عام ١٧٩٥ م سجل العالم الإنجليزي Pearson أول الطرق للتحليل الكمي للأغذية بصفةٍ خاصة البطاطس حيث قدر فيها النسبة المئوية لكلٍ من الرطوبة والنشا والمواد الليفية والرماد والسكر والأحماض والدهون.

٨- في عام ١٨٢٠ م نشر الكيميائي الإنجليزي Fredrick Acum كتاباً عن غش الأغذية والسموم الغذائية.

٩- في عام ١٨٣٠ م اكتشف Dumas طريقة لتقدير النيتروجين في المواد العضوية.

١٠- في عام ١٨٤٠- ١٨٦٥ قامت أول أبحاث منظمة وتحليلات دقيقة على الأغذية لمعرفة المكونات الفردية المختلفة للأغذية والأعلاف ويرجع الفضل في هذه الأبحاث إلى العالم Leibig وتلاميذه حيث إنهم أحدثوا تطوراً كبيراً في علم كيمياء وتحليل الأغذية.

١١- ازدهر هذا العلم منذ بداية القرن العشرين وذلك في النواحي النظرية والتكنولوجية والتطبيقية وأصبحت البحوث عديدة وأكثر تخصصاً مما أدى إلى تحسين عدد كبير من طرق ووسائل التحليل ومن أمثلتها وسائل التحليل الكروماتوجرافي بأنواعها والهجرة في المجال الكهربي Electrophoresis والتقديرات اللونية الفوتومترية Colorimetry كما استخدمت النظائر الكيماوية لتتبع أي تغييرات في مكونات الغذاء كما أمكن أيضاً إجراء عمليات فصل المكونات الغذائية الموجودة بكميات ضئيلة من الأغذية.

تعريف علم تحليل الأغذية Definition of food analysis

هو بالدرجة الأولى أحد فروع العلوم التطبيقية Applied sciences الهامة والتي تهتم بدراسة وبحث ومعرفة المكونات المختلفة لأي مادة غذائية وذلك من حيث ما يلي:

١- الخواص الطبيعية والكيماوية للأغذية Physico- chemical properties of foods.

٢- كيفية ترتيب وبناء هذه المكونات داخل المادة الغذائية.Structure

٣- التغيرات المختلفة التي تحدث بالمادة الغذائية خلال المراحل المختلفة (نمو- نضج- تصنيع- تخزين- تسويق).

٤- التأكد من وجود أو خلو المادة الغذائية من المركبات الضارة بصحة المستهلك أو السامة (بقايا مواد الرش والمعاملات الزراعية- السموم الميكروبية).

٥- طرق التقدير والتحليل المختلفة سواء كانت كيماوية أو طبيعية مع توضيح الأسس العلمية لها.

أهمية تحليل الأغذية Importance of food analysis

ترجع أهمية تحليل الأغذية إلى ما يلي:

١- يعتبر أساساً لكل مشتغل أو مع من يتعامل مع المواد الغذائية (الإعداد- التصنيع) وكذلك لمن يعمل في مجال التغذية البشرية Human nutrition.

٢- تفيد نتائج التحليل الكيماوي في كيفية التعامل مع المادة الغذائية حيث تتحدد بناء عليه أنسب طرق النقل والتداول- التخزين- التصنيع- الاستخدامات النهائية.

٣- يفيد التحليل الكيماوي في معرفة الغش الذي يجرى لكثير من الأغذية.

٤- بناء على نتائج التحليل الكيماوي تتقرر مدى صلاحية المادة الغذائية للاستهلاك (مدة الصلاحية) وخلوها من المواد الضارة Food safety.

٥- يستخدم في تحديد مستويات الجودة Quality grades والتأكد من مدى مطابقتها.

٦- تستخدم كأداة في مجال البحوث وكذلك تحسين جودة الإنتاج وتطويره.

علاقة تحليل الأغذية بالعلوم الأخرى

في البداية ظهر تحليل الأغذية على أنه أحد أفرع الكيمياء التحليلية Analytical chemistry ثم وضحت أهميته الكبيرة حيث يتعامل بالدرجة الأولى مع أغذية الإنسان وما يعتريها من تغيرات غير مرغوبة قد تؤثر على جودة الغذاء وصحة المستهلك والمعروف بأن تغيرات الأغذية سريعة ومتعددة على حسب التركيب الكيماوي وطبيعة كل مادة غذائية عن الأخرى.

لذلك زاد الاهتمام بتحليل الأغذية كعلم وتم التركيز عليه وانتقلت تبعيته إلى علم التغذية Nutrition لأن النتائج المتحصل عليها تفيد كثيراً في تحديد وتخطيط الوجبات الغذائية المختلفة وكذلك في معرفة القيمة الغذائية والاحتياجات اليومية للفئات المختلفة على حسب حالتها العمرية والصحية.

وكان للتطوير السريع في طرق التحليل والأجهزة المستخدمة ودقة النتائج المتحصل عليها أثر كبير في أن يصبح علم تحليل الأغذية مستقلا عن العلوم الأخرى ولكنه شديد الارتباط بعلوم الكيمياء والطبيعة والرياضيات والحاسب الآلي حيث يمكن الاستفادة من هذه العلوم في الوصول إلى طرق حديثة في مجال تحليل الأغذية ونتائج على درجة عالية من الدقة.

مصادر المواد الغذائية

جميع المواد الغذائية على اختلافها يمكن ردها إلى مصدرين أساسيين هما:

١- المملكة النباتية

وهي تمد الإنسان بالعديد من الأغذية سواء كانت طازجة مثل الخضروات والفاكهة وكذلك بعد تصنيعها، أيضا الحبوب المختلفة مثل الذرة- الأرز- الشعير والبقول مثل اللوبيا- الفول- البسلة والعدس. وتعتبر المملكة النباتية مصدراً رئيساً لغذاء دول كثيرة من العالم ويعتبر النباتيون Vegetarian في بلاد الهند وجنوب شرق أسيا دليل على أهمية المملكة النباتية كمصدر لغذاء الإنسان.

٢- المملكة الحيوانية

وهي أيضا تمد الإنسان بغذاء عالي القيمة الغذائية Nutritional value مقارنا بأغذية المملكة النباتية ومنها اللحوم ومنتجاتها المصنعة المختلفة والألبان وكذلك الأسماك والدواجن والبيض وكلها يقبل عليها المستهلك لما لها من تأثير فعال على الصحة العامة والحالة التغذوية بصفة خاصة.

مكونات المواد الغذائية Constituent of food materials

تُعتبر دراسة مكونات المواد الغذائية هي المدخل الرئيس لجميع فروع علوم وتكنولوجيا الأغذية وذلك لما لها من أهمية كبيرة في دراسة فساد الأغذية وتصنيعها بالطرق المختلفة حيث تختلف عوامل الفساد وطرق الحفظ والإعداد والتصنيع تبعاً لتركيب كل مادة غذائية وعليه يجب الاهتمام الكبير بدراسة مكونات الأغذية وذلك قبل البدء في أي خطوة تصنيعية ... الخ حتى يتسنى الإعداد بطريقة علمية سليمة ومدروسة. وهناك تقسيم شائع للمكونات المختلفة في الأغذية وذلك على حسب نسبة تواجدها في الغذاء (شكل ١) وتقسم إلى:

١- **مكونات كبرى** Macro components

وهي التي تتواجد بنسب عالية داخل مكونات المادة الغذائية ومنها الماء Water- الكربوهيدرات Carbohydrates- الزيوت والدهون Fats and oils وكذلك البروتين Protein.

٢- **مكونات صغرى** Micro components

وهي المكونات التي تتواجد بنسبة أقل مقارنة بالمكونات الكبرى، ويقع تحت هذه المجموعة الفيتامينات والأملاح المعدنية Vitamins and minerals- الصبغات Pigments- الأحماض العضوية Organic acids- الإنزيمات Enzymes- الهرمونات Hormones- المواد المضافة Additives food وبقايا مواد الرش والمبيدات Pesticides residue.

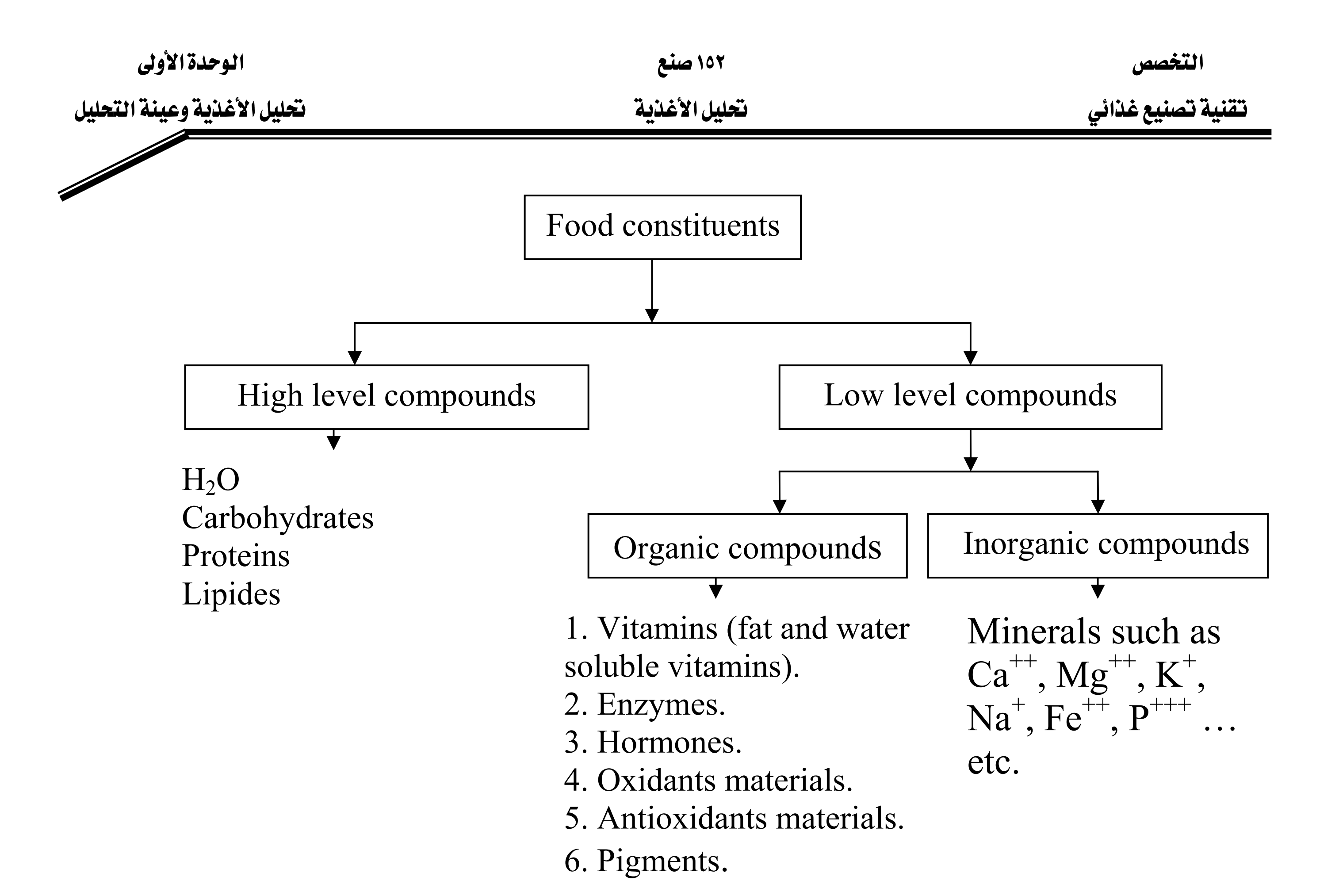
ويعاب على هذا التقسيم أنة لا يمكن تطبيقه على كل الأغذية وذلك يرجع إلى الأسباب الآتية:

أ- معظم البقوليات والأغذية المجففة تحتوي على نسبة منخفضة من الرطوبة وبذلك لا يمكن اعتبار الرطوبة في هذه الأغذية من المكونات الكبرى.

ب- الفواكه رغم ارتفاع نسبة السكر في معظمها إلا أنها فقيرة ومنخفضة المحتوى من كل من البروتين وكذلك الدهون.

جـ- الخضروات الطازجة والمصنعة كثير منها فقير في كل من الكربوهيدرات والدهون وكذلك البروتين.

د- هناك بعض طرق حفظ الأغذية مثل التسكير في الفاكهة والتمليح في الخضر وبعض منتجات اللحوم والأسماك كل ذلك يعمل على زيادة بعض المكونات.



شكل (١) محتوى الغذاء من العناصر الغذائية المختلفة.

مما سبق يتضح أن تقسيم مكونات المادة الغذائية على حسب نسبة تواجدها يعتبر غير سليم ولا ينطبق على جميع الأغذية. ولذلك تقسم مكونات المادة الغذائية على حسب طبيعة تواجدها دون النظر إلى نسبتها وتقسم إلى:

أ- مركبات تتواجد طبيعياً في الأغذية

و تقسم إلى قسمين وهما:

١- مركبات عضوية

وتشمل الماء- الكربوهيدرات- البروتين- الدهون- الفيتامينات بنوعيها الذائبة في الدهن والذائبة في الماء- الإنزيمات- الهرمونات- المواد المؤكسدة Oxidants- المواد المضادة للأكسدة Antioxidants- الصبغات Pigments والمواد المسؤولة عن النكهة Flavor compounds- الأحماض العضوية.

٢- مركبات غير عضوية

وتشمل الأملاح المعدنية Minerals ومنها الكالسيوم والصوديوم والبوتاسيوم والفوسفور والحديد ...... الخ .

ب- مركبات لا تتواجد طبيعياً في الأغذية

وهي مركبات تُضاف إلى المادة الغذائية بغرض زيادة قابليتها للحفظ أو رفع قيمتها الغذائية أو تحسّن من مظهرها العام وهي المركبات المضافة قد تكون طبيعية أي مستخلصة من مواد أو أعشاب أو نباتات أخرى وتُضاف إلى الأغذية أو صناعية بمعنى أنها مُخلّقة كيماوياً. عامة تلك المواد يمكن أن تصل للغذاء طريق أحد المصادر التالية:

١- المواد المضافة إلى الغذاء بغرض التحسين أو الغش أو الحفظ.
٢- التلوث من إحدى المواد المستخدمة في تداول أو تصنيع وحفظ وتعبئة المادة الغذائية مثل المياه وآلات التصنيع.
٣- بقايا مواد الرش والمبيدات وكذلك معاملات التسميد أثناء موسم الزراعة أو التغذية بالنسبة للأغذية ذات المصدر الحيواني.
٤- نواتج نشاط الكائنات الحية الدقيقة المختلفة أثناء نموها ونشاطها بالمادة الغذائية سواء في المرحلة الطازجة أو أثناء النقل والتداول والتخزين قبل عمليات التصنيع المختلفة.

والمركبات السابقة تدخل في تكوين المادة الغذائية وبنسب مختلفة حسب نوع المادة الغذائية وبذلك تُعطي الشكل والتركيب والطعم والرائحة واللون المميز لكل مادة غذائية عن الأخرى. عموماً يُمكن القول أن مكونات المادة الغذائية عبارة عن جميع المواد الموجودة في المادة الغذائية سواء طبيعيةً أو مضافة إليها ويُمكن تحليلها وتقديرها كيماوياً.

أثبتت التحاليل والدراسات الكيماوية المختلفة على الأغذية بأنها تحتوي على عدد معين من المكونات الأساسية وبعض مكونات أخرى تُوجد مصاحبة لها ولكل مكون خواص وصفات معينة تُميزه عن غيره من المكونات الأخرى وتلعب دوراً هاماً في خواص وجودة المادة الغذائية لما يعتريه من تغيرات أثناء النقل أو التخزين أو التصنيع بفعل المعاملات المختلفة التي تُجرى على المادة الغذائية أثناء تصنيعها وبعضها قد يكون مرغوباً ويجب العمل على زيادته أو العكس ويجب العمل على تلافيه أو إقلاله إلى أقل درجة ممكنة حتى يُمكن الحصول على ناتج ذي جودة عالية.

تحضير العينة الممثلة وإعدادها للتحليل Preparation of the representative sample for chemical analysis

تُعتبر عملية أخذ العينة من أي مادة غذائية بغرض التحليل الكيماوي من أهم العمليات التحضيرية ولذلك يجب على المحلل الإلمام والاهتمام بطرق أخذ العينات وكيفية إعدادها وإن بدت في بادئ الأمر

بعيدة عن اختصاصه حيث يجب أن تكون العينة المنتقاة ممثلة للكمية الكلية للمادة الغذائية المراد تحليلها كذلك يجب أن يقوم الشخص بنفسه لأخذ العينة حيث إنه لا قيمة للتحليل الكيماوي ونتائجه مهما روعي فيه من دقة ما لم تكن العينة المستخدمة في التحليل ممثلة للكمية الكلية ومأخوذة بطريقة سليمة وصحيحة.

وتمتاز المواد الغذائية بتفاوت كبير في تركيبها فمثلاً تختلف نسبة السكر والرطوبة في النوع الواحد حسب الصنف ومدى التعرض لضوء (الشمس) ونوع التربة والتسميد وحالة الجو ودرجة النضج ومدة وظروف التخزين . ولا يقف هذا التفاوت الكبير في التركيب الكيماوي للصنف الواحد من الفاكهة والخضر بل يتعدى ذلك الأجزاء المختلفة من الثمرة الواحدة فمثلاً Vitamin C يتواجد بنسبة كبيرة في الجانب المعرض للضوء عن الجانب الآخر من ثمرة البرتقال. كذلك فإن الصنف الواحد من السمك يُعطي نتائج مختلفة تبعاً لفصول السنة ونوع الأكل وكذلك الجنس وغير ذلك من الظروف الأخرى. كل هذا يُزيد من صعوبة أخذ العينة والممثلة للتحليل ويجعلها عملية غير سهلة أو بسيطة كما يبدو للبعض بل تحتاج إلى خبرة كبيرة.

عينة التحليل الكيمائي

يمكن تعريف العينة المستخدمة في التحليل الكيماوي على أنها نسبة وزنية أو حجمية من المادة الغذائية الأساسية المراد معرفة التحليل الكيماوي لها وعليه فإن هناك أنواعاً مختلفة من العينات نوجزها في الآتي:

١- **العينة الكاملة** Perfect sample

وفي هذه الحالة فإن عينة المعمل Laboratory sample والمأخوذة للتحليل تمثل نسبة ١٠٠ ٪ من العينة المراد تحليلها بمعنى أن العينة الكاملة هي التي تؤخذ كلها للتحليل وهي عادة لا تحدث في مجال تحليل الأغذية إلا إذا كانت المادة الغذائية المراد تحليلها متواجدة بكمية بسيطة جدا.

٢- **العينة المركبة** Composite sample

نلجأ إلى العينة المركبة في حالة وجود المادة الغذائية المراد إجراء التحليل الكيماوي لها بكميات كبيرة وتفوق عينة المعمل Laboratory sample وقد تكون هذه المادة في صورة عبوات داخل مخازن أو مقطورات أو عربات سكك حديد وبذلك تكون عوامل الاختلاف والتباين فيها كثيرة ومتعددة ويجب أن تغطي العينة المركبة كل هذه وتمثل المادة الأساسية تمثيلا تاما ولذلك يطلق عليها في بعض الأحيان العينة الممثلة Representative sample بعد خلط جيد ومزج لوحدات العينة المأخوذة من المادة الأساسية بهدف زيادة التجانس والتمثيل التام بقدر الإمكان.

وعادة فإن العينة المركبة تكون أكبر بكثير من عينة المعمل ولذلك يجرى عليها العديد من العمليات أثناء التجهيز للتحليل مما يؤدي إلى إنقاص وزنها أو حجمها وسوف نتعرض لذلك في الجزء الخاص بإعداد عينة المعمل.

٣- **عينة المعمل** Laboratory sample

المقصود بها عينة في الصورة النهائية والتي تدخل في عمليات التقدير الكيماوي المختلفة ووزنها عادة يكون صغيراً بالنسبة للعينة المركبة ولكنه كاف لإجراء جميع التقديرات مرتين أو ثلاث Duplicates or triplicates وزيادة. وتحفظ بطريقة مناسبة ربما يتم الرجوع إليها في حالة الرغبة أو التأكد من بعض الاختبارات أو التقديرات.

الأمور الواجب مراعاتها عند أخذ العينة للتحليل

هناك بعض الأمور الواجب مراعاتها عند أخذ عينات المواد الغذائية للتحليل الكيماوي وهى:

١- يجب أن تُؤخذ بطريقة عشوائية بحتة Random sample وليس بالاختيار وبدون أي تحيز على أن تمثل جميع أوجه الاختلاف في العينة الأصل (المكان- الارتفاع........... الخ).

٢- يجب أخذ كمية وفيرة من العينة وذلك لتعويض التفاوت والاختلاف الكبير في تركيب الأجزاء المختلفة من المادة الغذائية وتُسمى هذه بالعينة المركبة Composite sample

٣- يجب إجراء عملية خلط أو مزج كامل للعينة المركبة قبل أخذ العينة النهائية للتحليل الكيماوي.

٤- يجب المحافظة على العينة من حدوث آي تغيرات في تركيبها قبل التحليل وذلك عن طريق تقليل أو إيقاف ما يلي:

أ- عدم فقد أو امتصاص الرطوبة أو المواد المتطايرة المختلفة والمتواجدة بالغذاء.

ب- تقليل أو منع أكسدة بعض المواد بها مثل الدهون والفيتامينات.

جـ- تقليل معدل التفاعلات الميتابولزمية Metabolism reactions والتي قد تؤدي إلى نقص المكونات مثل الكربوهيدرات أو تغير نسبتها أو زيادة بعض المكونات الأخرى وذلك نتيجة لحدوث التنفس أو غيرها من العمليات الحيوية مثل التفاعلات الإنزيمية أو التفاعلات الذاتية.

د- عدم وصول الكائنات الحية الدقيقة إلى العينة أو زيادة معدل نموها وخاصة إذا ما قورن التحليل الكيماوي بالتحليل الميكروبيولوجي لنفس العينة.

٥- يجب الاهتمام بالعينة الأصلية من حيث الشكل العام للعبوات وملاحظة أي تغيرات غير مرغوبة بها أو طبيعية وتدوين ذلك في تقرير عن كل العوامل المحيطة بالعينة الأساسية ويجب أن يشمل التقرير ما يلي:

أ- تحرير صورة طبق الأصل من البطاقة الملصقة أو التقرير المرفق مع العينة.

ب- بيان بكمية المادة الغذائية الكلية داخل العبوة والمأخوذ منها العينة.

جـ- بيان بكمية العينة المأخوذة وتاريخ وكيفية الحصول عليها.

د- تحديد وتسجيل أماكن أخذ المادة الغذائية والرقم الذي يُميز كل مكان في حالة تعدد أماكن وجودها.

هـ- تسجيل بيانات إنتاج المادة الغذائية الأساسية وتشمل اسم المنتج ومكان وتاريخ الإنتاج وكيفية النقل والشحن والتخزين. لأن كل هذه المعلومات يفيد في تفسير وتقليل نتائج التحليل الكيماوي المتحصل عليها.

٦- يجب إعداد عينة المعمل بأقصى سرعة ممكنة وكذلك الإسراع وعدم التأخير في إجراء التحليل الكيماوي بقدر الإمكان بمعنى أن يكون معمل التحليل جاهزاً قبل وصول العينة إلية بحيث يتم التحليل فور وصول العينة.

٧- يجب أن يشرف أحد المتخصصين أو من ذوي الخبرة في أخذ العينة أو ضمن فريق أخذ العينة ضمانا للحصول على عينة سليمة وبالتالي نتائج التحليل تعبر تعبيرا صادقا وسليما عن العينة الأساسية ويكون التقرير النهائي مطابقا لواقع العينة.

إعداد و تجهيز العينة للتحليل

يلزم تحضير العينة والعمل على تصغير حجم العينة المركبة إلى الحد الذي يُمكن معه إجراء التحليل الكيماوي وذلك بأخذ كمية ممثلة من هذه العينة المركبة Composite sample كما يجب تصغير حجم جزئيات العينة وذلك عن طريق الطحن أو الفرم على شرط أن يُصاحب ذلك الخلط الجيد وتمتاز السوائل بسهولة الخلط والمزج والتجانس أما المواد الصلبة فهناك صعوبة في خلطها حيث تختلف مكوناتها من حيث درجة الصلابة والوزن النوعي كما أنها قد تكون غير متجانسة التوزيع لذلك يتطلب الأمر تكرار عملية الطحن والفرم والخلط وتُؤدي هذه العمليات إلى تجانس المادة الغذائية وبذلك يقل الخطأ في الحصول على عينة متجانسة وممثلة بقدر الإمكان للعينة الأصلية. وعادةً يُستخدم الهون العادي أو مفرمة اللحم أو أنواع خاصة من الخلاطات الكهربائية Blenders وفى حالة الأغذية الجافة تستخدم أنواع من الطواحين كالمستعملة في طحن الغلال (نماذج مصغرة) أو طاحونة ويلي Wiley mill أو الطاحونة الكروية Ball mill.

وأثناء عمليات الطحن والفرم هذه قد تُؤدي الحرارة الناتجة عن الاحتكاك إلى تحلل بعض مكونات المادة الغذائية أو تغير في تركيب العينة نتيجة لسرعة التفاعلات الكيماوية أيضاً قد يحدث فقد كمية من

الرطوبة خاصةً في العينات الرطبة أو العكس في حالة العينات الجافة التي قد تمتص جزء من بخار الماء الموجود بالجو بالإضافة إلى أن تهتك الأنسجة يُعرضها لفعل كثير من الإنزيمات وبالتالي تغير خواصها وصفاتها.

ويجب اتخاذ الاحتياطات اللازمة التي تكفل عدم حدوث هذه التغيرات بقدر الإمكان فالإنزيمات مثلاً يُمكن تثبيط نشاطها بمعاملة الأنسجة الحية بالبخار أو في الكحول حتى الغليان كما قد يتم تجميد بعض العينات قبل الطحن وذلك تلافياً لحدوث التغيرات الإنزيمية التي قد تتعرض لها المادة الغذائية عند الطحن أو الفرم ولقد وجد أنه من الصعب إيقاف نشاط وفعل الإنزيمات تماماً، هذا ويُفضل تقدير السكريات المختزلة والسكروز فوراً وعقب الحصول على العينة ويُمكن الحد من فعل إنزيم الإنفرتيز Invertase إلى حدٍ كبير عن طريق استخلاص السكريات بواسطة الكحول مع التسخين حتى الغليان ثم تخزين هذا المستخلص الكحولي Alcoholic extract على درجة حرارة منخفضة ويُفضل أن تكون تحت الصفر المئوي.

حجم العينة

تختلف كمية المادة الغذائية التي يُراد أخذ العينة منها من كمية صغيرة إلى كميات كبيرة جداً قد تصل إلى عبوة قطار أو سفينة أو مساحة بالأفدنة وتُعتبر عملية أخذ العينة من أوعية أو أكوام أو أكياس صغيرة أو صناديق كما في حالة المواد الغذائية التي تُباع في مجال التجزئة عملية سهلة وبسيطة نوعاً وإذا كانت الكمية المعروضة صغيرة فإنه يُمكن أخذها كلها كعينة مركبة. أما في حالة الكميات الكبيرة أو في عبوات ذات حجم كبير فإن صعوبة الحصول على عينة ممثلة منها واضحة حيث إنه من المستحيل خلط عبوات سفينة أو عربات سكك حديد وذلك كما في حالة شحنات القمح والدقيق والحبوب والبطاطس والبرتقال ... الخ، في هذه الحالة تؤخذ كميات صغيرة ومن أجزاء مختلفة من الشحنة أو العبوة وتخلط جيداً ثم يؤخذ منها العينة المطلوبة للتحليل . وإذا كانت المواد الغذائية معبأة في عدد كبير من الصناديق أو الأكياس أو البراميل أو ما شابه ذلك في هذه الحالة يُؤخذ عدد من العبوات بحيث يُمثل العدد الكلى وعادةً يُؤخذ العدد المساوي للجذر التربيعي للعدد الكلى ويجب أن يؤخذ هذا العدد بطريقة عشوائية بحتة وقد يؤخذ حوالي ١٠- ٢٠٪ من عدد العبوات الكلية أو ٥- ١٠٪ من وزن المادة الغذائية الكلية ومن العدد الناتج تأخذ عينات من أجزاء وأعماق مختلفة ثم تخلط جيداً لكي تُعطي العينة المركبة Composite sample ثم تُؤخذ العينة النهائية اللازمة للتحليل من المخلوط الناتج وبعد الحصول على العينة تُنقل إلى وعاء خاص لحفظها إلى حين إجراء التحليل وإذا كان من الصعب الحصول على عينة مركبة فإنه في هذه الحالة يلزم إجراء التحليل على كل عينة تُؤخذ من كل عبوة على حدة.

وهناك قاعدة عامة وذلك في حالة وجود عدد كبير جداً من العبوات من آي مادة يؤخذ عدد منها يُمثل الجذر التربيعي للعدد الكلى.

وعادة يتم اختصار هذه العينة عن طريق المزج والخلط الجيد ثم الاختزال وتكرار ذلك حتى تصل إلى عينة المعمل ذات الوزن أو الحجم المناسب لعملية التحليل ويتم ذلك بعدة طرق منها ما يلي:

١- **طريقة الأرباع المتقابلة** Quartering

وهي تصلح مع العينات التي في صورة مسحوق مثل الدقيق والنشا والسكر وأيضا التي في صورة حبوب صغيرة مثل القمح وفول الصويا حيث تفرد العينة المركبة على سطح مستوى وتخلط جيدا ثم تقسم إلى أربعة أقسام بشكل X ويؤخذ منها ربعان متقابلان ويستبعد الباقي وهنا يحدث اختزال للعينة إلى النصف في المرة الأولى ويتم خلط الربعين جيدا وتعاد عملية التقسيم حتى يتم الوصول إلى حجم أو وزن العينة المناسب لعينة المعمل.

٢- **التجزيء** Divider

ويستخدم لذلك جهاز خاص مع الحبوب حيث يتم وضع العينة من فتحة التغذية وفي أسفلها مخروط رأسه لأعلى فيقسم العينة إلى نصفين يتم تجميع كل جزء في طرف جانب الجهاز ويؤخذ جزء ويعاد إلى فتحة التغذية وهي أيضا تشبه طريقة الأرباع المتقابلة من حيث اختزال وإنقاص وزن العينة.

٣- **الفرم** Mincing

ويجرى ذلك مع عينات اللحوم والأسماك والدواجن حيث تؤخذ الأجزاء المراد تحليلها وتقطع إلى أجزاء صغيرة وتفرم أكثر من مرة مع مراعاة مزج وخلط العينة جيدا بين مرات الفرم لزيادة معدل التجانس بها وتستخدم لذلك المفرمة الكهربية أو العادية ويراعى تعقيم هذه المفارم قبل الاستخدام في حالة إجراء التحليل الميكروبيولوجي على العينة.

٤- **المزج** Mixing

ويجرى مع العينات السائلة حيث يسهل مزجها وخلطها جيدا وبذلك يزيد معدل تجانسها وفي بعض منتجات الألبان مثل الزبد أو المسلي يتم تسخينها أولا قبل عملية المزج وذلك قبل أخذ عينة التحليل.

٥- **الطحن** Milling

ويجرى مع العينات الصلبة أو التي تحتوي على نسبة منخفضة من الرطوبة مثل البقول والحبوب المختلفة والأغذية المجففة وتستخدم لذلك المطحنة المنزلية والمطرقية والكروية وهي تحول المادة إلى مسحوق ناعم ويتم نخله لإزالة القشور والأجزاء الصلبة الخشنة التي لم تطحن تعاد إلى المطحنة مرة أخرى وبذلك يتم الحصول على العينة في صورة مسحوق ناعم متجانس.

أدوات أخذ العينة

هناك أنواع عدة تُستخدم في الحصول على العينات ولكنها تختلف كثيراً فيما بينها وذلك تبعاً لنوع المادة الغذائية هل هي صلبة أو سائلة أو نصف صلبة أو في صورة مسحوق ... الخ ومن هذه الأدوات:

١- **السارق** Thief

يُستخدم السارق (شكل ٢) في أخذ العينات السائلة وهو عبارة عن أنبوبة طويلة حوالي ٢- ٣ قدم وتحتوي على ثقوب في طرفها السفلي ويُمكن قفلها بضغط بسيط على مفتاح في الطرف العلوي للأنبوبة وعند أخذ عينةٍ ما يتم غمس السارق في المادة الغذائية السائلة ويُترك بعض الوقت حتى يتم صعود السائل في الأنبوبة إلى مستواه في الخارج ثم تُقفل الثقوب السفلية بالضغط على الطرف العلوي وبذلك يتم سحب السارق محملاً بالعينة حيث يجري تفريغها منه في وعاء حفظ العينة.



شكل (٢) السارق Thief

٢- **أنبوبة أخذ العينة** Sampling tube

عبارة عن أنبوبة من معدن البرونز أو النحاس طولها حوالي ٢- ٣ قدم وقطرها ٠,٥- ١ بوصة وطرفها الأمامي مخروطي مدبب أما الطرف الآخر فينتهي بمقبض مناسب وتمتد على طول الأنبوبة فتحة Slit مناسبة السعة تجعل منها ما يُشبه الجاروف الطويل الضيق وتُستخدم هذه الأنبوبة في الحصول على العينات من مساحيق الدقيق والحبوب حيث يُغرس الطرف المدبب في العبوات التي قد تكون أجولة بحيث تكون الفتحة الطويلة في الأنبوبة في السطح السفلي لها ومتى تم الغرس تُدار الأنبوبة داخل العبوة حتى تمتلئ بالعينة ثم تُسحب خارج العبوة دون فقد محتوياتها (شكل ٣).

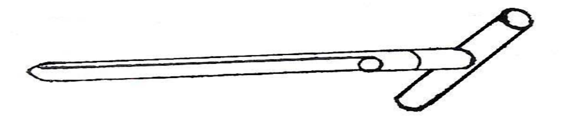
هناك صورة أخرى لأنبوبة أخذ العينات حيث تتكون من أنبوبتين تنزلق إحداهما داخل الأخرى مع وجود نفس الفتحات الطولية في كل منها وبذلك يُمكن بواسطة إدارة إحدى الأنبوبتين أن تقع الفتحتان أمام بعضهما وبذلك تملأ الأنبوبة بالعينة إذا دُفعت إلى داخل العبوة المحتوية على المادة الغذائية ثم بإدارة إحدى الأنبوبتين (الخارجية) يُمكن قفل الفتحة الجانبية الطويلة وبذلك يُمكن إخراج الأنبوبة محملة بالعينة ويتم نقلها إلى وعاء حفظ العينة.



شكل (٣) أنبوبة أخذ العينة Sampling tube

٣- **المحاول** Trier

في الواقع هو عبارة عن جاروف طويل (شكل ٤) طوله يتراوح ما بين ٢- ٣ قدم وقطره ٠,٧٥- ١ بوصة وطرفه وجوانبه حادة حيث يُمكن غرسه في المواد الغذائية شبه الصلبة مثل الزبد والمرجرجين والجيلي وبإدارته فيها تقطع قالباً منها يُمكن نقله إلى وعاء حفظ العينة.



شكل (٤) المحاول Trier

٤- **المثقاب** Drill

ويُستخدم في حالة المواد الغذائية الصلبة مثل البيض المجمد وما شابه ذلك وبواسطة المثقاب أو الحفار هذا يتم الحصول على عينة في صورة نشارة أو رقائق رقيقة أو شرائح ولذلك يجب سرعة نقلها إلى وعاء حفظ العينة.

وهناك أدوات أخرى تُستخدم في أخذ العينات مثل الجاروف، الجردل والمغرفة، وفى جميع الأحوال يُنصح عند استخدام هذه الأدوات أن تُغرس بالكامل داخل العبوة ويكون مكان الغرس من الطرف العلوي للعبوة ومتجهاً نحو الركن السفلي المقابل ومارا بمركز العبوة وعادةً يؤخذ ثلاث عينات بهذه الطريقة وعلى أبعاد متساوية.

حفظ العينة

تُعتبر أوعية حفظ العينات ذات أهمية كبرى ومن الممكن استخدام برطمانات زجاجية نظيفة جافة وذات غطاء محكم أما إذا كان التحليل سيجرى على العينة مباشرةً فيُمكن استخدام أوعية من الورق المقوى المبطن بشمع البرافين وتُحفظ العينات على درجة حرارة منخفضة وذلك منعاً للتغيرات في خواصها الكيماوية والطبيعية وكذلك تُقلل من نشاط الإنزيمات والميكروبات ويُفضل عدم تجميد العينة

حتى لا يُؤدي ذلك إلى تلف القوام وقد تُحفظ المواد الغذائية ذات البيئة المناسبة لنمو الكائنات الحية الدقيقة بالتجميد أو بالتجفيف أو إضافة بعض المواد الحافظة مثل بنزوات الصوديوم وسلسلات الصوديوم بتركيز ٠.١٪ بشرط ذوبانها بالكامل في المادة الغذائية المراد حفظها كما قد يُستخدم الفورمالدهيد والتلوين والكلورين في بعض الأحيان. عموما يجب أن تتوفر الشروط الآتية في أوعية حفظ العينة:

١- منع دخول أو خروج الرطوبة من العينة Moisture proof.

٢- لا تسمح بتبادل الغازات المختلفة من وإلى العينة Gas proof.

٣- لا تسمح بنفاذ الضوء إلى العينة.

٤- خاملة لا تتفاعل مع مكونات العينة.

التغيرات التي تحدث للعينة بسبب تأخير التحليل

١- قد يحدث فقد أو امتصاص للرطوبة أو فقد بعض المكونات الطيارة من العينة.

٢- حدوث أكسدة بعض المكونات بفعل الهواء الجوي والضوء.

٣- حدوث تحلل بعض المكونات بفعل الإنزيمات المحللة مائياً.

٤- حدوث نمو وتكاثر للكائنات الحية الدقيقة وهذا يُغير من مكونات العينة.

والتغيرات التي تحدث في الخطوة الأولى والثانية يُمكن تلافيها باستخدام أوعية محكمة القفل لحفظ العينات وغير مُنْفذة للضوء (قاتمة اللون)، أما التغيرات الناتجة بفعل الإنزيمات فتلافيها صعب جداً فمثلاً تحليل المادة للسكروز والسكريات المختزلة في حالة وجود إنزيم الإنفرتيز بها يكون صعباً جداً إيقاف نشاط هذا الإنزيم ولذلك يجب إجراء الاختبار بأقصى سرعة أو قد يُمكن استخلاص السكريات في الحال بواسطة الكحول الساخن وتخزين المستخلص الكحولي على درجة حرارة أقل من الصفر المئوي. أما تلافي التلوث بالأحياء الدقيقة وزيادة نشاطها ونموها فيتوقف أساساً على نسبة الرطوبة في العينة ومدى ملاءمتها لنمو هذه الكائنات الدقيقة ومدى وجود المواد المثبطة مثل حمض البنزويك وأملاحه والمواد في العينة ومدى ملاءمتها لنمو هذه الكائنات الدقيقة ومدى وجود المواد المثبطة مثل حمض البنزويك وأملاحه والمواد الكيماوية الأخرى ويُمكن تلافي التلوث بالأحياء الدقيقة لحدٍ كبير بواسطة التجميد أو التجفيف أو التجفيد أو استخدام المواد الحافظة الكيماوية ومن عيوب التجميد تعرض العينة للتغيرات في تركيبها بسبب فعل الإنزيمات المحللة مائياً وذلك عند صهر المادة الغذائية قبل التحليل ويحدث ذلك على الخصوص في البروتين ،الكربوهيدرات كما أن فعل الإنزيمات لا يقف تماماً بالتجميد وكذلك تغير في قوام المادة الغذائية كما أن الحفظ بالتجفيف قد يُؤدي في كثير من الأحيان لتغيرات في المادة الغذائية بفعل الحرارة المستخدمة في التجفيف أما في حالة استخدام المواد الحافظة الكيماوية

فيجب الحذر عند استعمالها ومراعاة نوع التحليلات والتقديرات المطلوب إجراؤئها وبذلك يتحدد نوع وتركيز المادة الحافظة الكيماوية الواجب استخدامها. ويُفضل في جميع الأحوال البدء فوراً في إجراء التحليل عقب الحصول على العينة مباشرةً تلافيا للتغيرات الكثيرة السابق ذكرها.

الشروط الواجب مراعاتها بعد أخذ العينة

يجب على آخذ العينة أن يختم وعاء العينة بعد إحكام قفله وغلقه وذلك للتأكد من عدم العبث بمحتوياتها قبل وصولها إلى المعمل للتحليل، وهناك احتياطات يجب اتباعها أثناء وعقب أخذ العينة وهى:

١- من الضروري ملاحظة وتدوين جميع الظروف المحيطة وقت الحصول على العينة مثل درجة الحرارة ومقدار الرطوبة والضوء نظراً لأنها تُؤثر كثيراً على العينة.

٢- يجب أن يُلصق على وعاء حفظ العينة بطاقة تُدون عليها المعلومات التي يجب أن تشمل المقدار الكلى للمادة المأخوذ منها العينة- مقدار العينة نفسها- تاريخ أخذ العينة- الطريقة المتبعة في أخذها- صاحب المادة المأخوذ منها العينة- تاريخ أخذ العينة ومكان أخذ العينة، كل ذلك بعناية ودقة تامة.

٣- حفظ العينة وتجنب تعرضها للتلوث الميكروبي أو التحلل الكيماوي أو الأنزيمي.

٤- تجنب تلوث العينة من الإناء المحفوظة به العينة.

٥- إجراء التحليل ويجب أن يشمل التقدير جميع البيانات والمعلومات الخاصة بالعينة بالإضافة إلى كمية العينة المأخوذة للتقدير الكيماوي وتاريخ ونتائج التحليل والظروف المحيطة بالتقديرات الكيماوية ثم كتابة تعليق على النتائج متضمناً مدى صلاحية العينة للاستهلاك الغذائي من ناحية التركيب الكيماوي والقيمة الغذائية ومدى تعرضها لظروف وعوامل الفساد المختلفة.

أسئلة

أجب عن الأسئلة الآتية:

١- يعرف علم تحليل الأغذية بـ ....

٢- ترجع أهمية دراسة علم تحليل الأغذية إلى:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

د- ....

٣- ترجع علاقة علم تحليل الأغذية بالعلوم الأخرى إلى ....

....

....

٤- تقسم مكونات الغذاء إلى:

أ- كبرى وهى...

ب- صغرى وهي...

٥- عرف المصطلحات الآتية:

ا- العينة الكاملة...

ب- العينة المركبة...

جـ- عينة المعمل...

٦- ضع علامة (√) أمام العبارات الصحيحة وعلامة (×) أمام العبارات الخاطئة.

أ- تؤخذ العينة بطريقة عشوائية.

ب- ليس من الضروري إجراء مزج كامل للمادة الغذائية قبل أخذ العينة المركبة.

جـ- يجب أن تكون العينة المركبة ذات حجم كبير.

د- يجب التمهل في تحضير عينة المعمل.

هـ- ليس من الضروري أن يكون أخذ العينة غير متخصص.

٧- يمكن تصغير العينة المركبة للحصول على عينة المعمل باستخدام:

أ- طريقة...

ب- ....

جـ- ....

د- ....

هـ- ....

٨- أهم أدوات أخذ العينة هي:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

د- ....

٩- أهم الشروط الواجب توافرها في أوعية حفظ العينة هي:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

د- ....

١٠- اذكر أهم التغيرات التي تحدث للعينة بسبب تأخير التحليل وكيفية تلافيها

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

د- ....

١١- الاحتياطات الواجب اتباعها أثناء وعقب أخذ العينة هي:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

د- ....

هـ- ....

تحليل الأغذية

الماء في الأغذية

الوحدة الثانية : الماء في الأغذية

الجدارة: التعرف على أهمية وأنواع الماء في الأغذية وطرق تقديره.

الأهداف: أن يتعرف المتدرب على أهمية تقدير الماء في الأغذية وأيضا معرفة الخواص العامة للماء وأنواعه وكذلك طرق تقديره.

مستوى الأداء المطلوب: أن يصل المتدرب إلى إتقان الجدارة بنسبة ٩٠٪.

الوقت المتوقع للتدريب: ٤ ساعات

الوسائل المساعدة:

- بعض الكتب والمراجع.
- جهاز عرض باستخدام الحاسب.
- بعض الصور والمعلقات ووسائل الإيضاح.

متطلبات الجدارة: الإطلاع على بعض الكتب والمراجع في مجال الكيمياء الحيوية والعضوية بالإضافة إلى بعض التكليفات من مدرب المقرر بعمل بعض التقارير.

الماء في الأغذية Moisture in foods

مقدمة Introduction

يُعتبر الماء أحد المكونات الثابتة في جميع المواد الغذائية الطازج منها والجاف وإن اختلفت نسبته، فهو يُمثل حوالي ٧٠٪ من وزن الأغذية الطازجة وربما أكثر، وقد يصل إلى ٤- ٦٪ في المواد الجافة مثل الدقيق والحبوب وتحتوي الفاكهة والخضر على حوالي ٩٠- ٩٥٪ من وزنها ماء وكذلك فإن اللحوم والأسماك والدواجن بعد طهيها وفقد جزء من الماء لا تزال تحتوي على ٦٠٪ منه. والجدول التالي يُوضح نسبة الرطوبة في بعض الأغذية.

جدول (١) محتوى بعض الأغذية من الرطوبة وطرق تقديرها.

المادة الغذائية	النسبة المئوية للرطوبة	طريقة التقدير
خبز لبناني	٢٩,٤	الفرن على درجة ١٠٥°م
خبز إفرنجي (صامولي)	٣٤,٩	الفرن على درجة ١٠٥°م
أرز مطبوخ	٧١,٥	الفرن على درجة ١٠٥°م
بسلة جافة	١١,٦	الفرن على درجة ١٠٥°م
فول مدمس	٧١,٥	الفرن تحت تفريغ على ٧٠°م
بطاطس	٧٧,٨	الفرن تحت تفريغ على ٧٠°م
مربى ومرملاد	٢٨	الفرن تحت تفريغ على ٧٠°م
سمك بلطي	٧٨,٧	الفرن تحت تفريغ على ٧٠°م
جمبري معلب	٦٦,٢	الفرن تحت تفريغ على ٧٠°م
لحم دجاج	٥٥,٩	الفرن تحت تفريغ على ٧٠°م
كبد بقري	٦٩,٧	الفرن تحت تفريغ على ٧٠°م
جبن دمياطي	٦٨,٢	الفرن تحت تفريغ على ٧٠°م
حليب بقري كامل	٨٧	الفرن تحت تفريغ على ٧٠°م

ووجود الماء في الأغذية يُؤثر على تركيبها وعلى مقدرتها الحفظية وبقائها صالحة بدون فساد Shelf life ويُعتبر إزالة الماء أو خفض نسبته في كثير من الأغذية العامل الأساسي في حفظها من الفساد لمدة أطول وذلك أساس طرق الحفظ بالتجفيف والتجفيد والتركيز، وكذلك تحويل الماء من الصورة الحرة إلى الصورة المجمدة وبذلك يفقد مقدرته كمذيب لعديد من مكونات الأغذية الأخرى القابلة للذوبان فيه وبذلك تقف التفاعلات الكيماوية بين هذه المكونات وأيضاً يُصبح صورة غير قابلة للاستفادة بواسطة

الكائنات الحية الدقيقة وأحياناً قد يلجأ إلى تقليل الماء بغرض نقص حجم الأغذية وقلة وزنها وبذلك يُؤدي إلى توفير كبير في العبوات وتكاليف الشحن والنقل.

أهمية الماء في الأغذية

يلعب دوراً هاماً داخل جسم الكائن الحي نوجزها فيما يلي:

١- يدخل في جميع العمليات الحيوية مثل تخليق الكربوهيدرات وعمليات التمثيل الغذائي المختلفة.

٢- يُعتبر مكوناً أساسياً من مكونات الخلية سواء حيوانية أو نباتية.

٣- يُعتبر الوسط الذي تتم فيه التفاعلات الحيوية المختلفة وبدونه لا تحدث مثل هذه التفاعلات.

٤- يُعتبر الوسيلة التي تنتقل بها المكونات العديدة ونواتج عمليات البناء والهدم من مكان لآخر بين أجزاء الخلية الواحدة وخلال خلايا النسيج الواحد وبين الأنسجة المختلفة وبعضها البعض.

الخواص العامة للماء General properties of water

يُعتبر الماء من المواد الشائعة، وفيما يلي بعض الخواص المهمة للماء:

١- يُوجد الماء في الصورة السائلة على درجة الحرارة العادية على الرغم من أن المواد المتشابهة له في بساطة التركيب مثل الأمونيا (NH_3)، غاز ثاني أكسيد الكبريت (SO_2)، غاز ثاني كبريتور الأيدروجين (H_2S) تتواجد على الحالة الغازية.

٢- ثابت الحاجز الكهربي للماء Dielectric constant يُعتبر أعلى من أي سائل آخر وهو الذي يلعب دوراً كبيراً في قدرة السائل على تأين المواد الذائبة فيه، فإذا فرضنا أن F هي القوة التي تُوجد بين شحنتين من الكهرباء مقدارها C_1 ، C_2 والمسافة بينهما هي r وأن الحاجز الكهربي للوسط الموجود فيه الشحنتان هو D فإن القوة يُمكن إيجادها من المعادلة التالية:

$$F = \frac{C_1 \times C_2}{D \times r^2}$$

Where:

F – The force between C_1 and C_2 (charges).

r^2 – The square of distance between C_1, C_2.

D – Dielectric constant = 78.5 for water.

C_1 and C_2 – The two charges in the media.

ومن المعادلة السابقة نُلاحظ أنه كلما زاد أو ارتفع مقدار الحاجز الكهربي D كلما قلت F بين الشحنتين ومن ثم حدث انفصالهما بسهولة أي إن قوة ارتباط الشحنتين المختلفتين في الإشارة تكون أقل في حالة كبر قيمة ثابت الحاجز الكهربي للسائل والعكس صحيح.

ويرجع سبب ارتفاع ثابت الحاجز الكهربي للماء السائل إلى قطبية الجزئيات الذائبة Polarity

$$H^{+} + {}^{-}OH \rightleftharpoons H_2O$$

ومن ذلك نجد أن ثابت الحاجز الكهربي يقيس التأثير النسبي للوسط السائل على القوة التي تربط شحنتين مختلفتين في الإشارة وكلما كانت هذه القوة ضعيفة كلما سهل انفصال الشحنتين والعكس صحيح ويُمكن حساب هذا الثابت من النسبة بين الشحنات الكهربية في السائل والهواء كالتالي:

D = C liquide / C air

حيث إن C air و C liquid عبارة عن الطاقة الكهربية للمكثف وهو مملوء بالسائل والهواء على التوالي.
فعند إذابة الأملاح في الماء فإنها تتأين إلى أيونات موجبة الشحنة وأخرى سالبة الشحنة وتُسمى الأولى كاتيونات والثانية أنيونات وهذه الشحنات تجتذب الماء من حولها في صورة طبقات مائية ثابتة Water layers ووجود هذه الطبقات يعمل على سهولة فصل الأيونات ذات الشحنات المختلفة عن بعضها في المحاليل المركزة وتُسمى هذه العملية بـ Hydration وتعتمد درجة التأدرت هذه على كثافة شحنة الأيون Ion charge density وبالتالي فإنها تكون كبيرة في حالة الأيونات الصغيرة عنها في حالة الأيونات الكبيرة والتي تحمل نفس الكمية من الشحنات وعلى سبيل المثال فإن قطر $K^{+} > Na^{+}$ ولكن أيون البوتاسيوم المهدرت أقل من أيون الصوديوم المهدرت.

٣- الماء له مقدرة كبيرة على إذابة كثير من المواد المختلفة الخواص مثل المواد العضوية وغير العضوية.

٤- الماء له مقدرة كبيرة على تأيين كثير من المواد الذائبة فيه وبذلك يُصبح محاليلها موصلة للكهرباء.

٥- الماء له حرارة نوعية عالية وهي أيضاً خاصية غير عادية بالنسبة للماء وهي تعني أن كميات كبيرة من الحرارة يُمكن للماء أن يمتصها أو يفقدها دون أن يحدث تغير كبير أو ملحوظ في درجة حرارة الماء نفسه وتُعتبر هذه الخاصية مهمة في حالة امتصاص أو تخزين الحرارة في الأنسجة وبالمثل في حالة الحرارة الكامنة للانصهار Latent heat of fusion والتي تُعرف بأنها عدد الكالوري اللازمة لتحويل واحد جرام من الثلج على درجة الصفر إلى سائل على نفس الدرجة وهي ٨٠ كالوري/ جم ماء، كذلك حرارة التبخير تُعتبر مرتفعة أيضاً. وهذه الخواص أساساً ترجع لقوة الارتباط الأيدروجيني بين جزيئات الماء فعندما تكون درجة حرارة الماء منخفضة نجد أن الروابط تُصبح قوية بدرجةٍ كافية لتثبيت الجزيئات وشكلها مع بعضها في صورة ثلج.

٦- الماء له نقطة انصهار Melting point (MP) مرتفعة وكذلك نقطة غليان Boiling point (BP) وذلك عند مقارنته بالمواد الأخرى المساوية له أو القريبة منه في الوزن الجزيئي. والجدول التالي يُوضح بعض الخواص الطبيعية للماء وبعض المواد الأخرى ذات الوزن الجزيئي المنخفض.

جدول (٢) الخواص الطبيعية للماء وبعض المواد

Substances	Formula	Molecular weight	MP (°C)	BP (°C)
Methane	CH_4	16	-184	-161
Ammonia	NH_3	17	-78	-33
Water	H_2O	18	0.0	+100
Hydrogen fluoride	HF	20	-83	+20
Hydrogen sulfide	H_2S	34	-86	-61
Hydrogen chloride	HCl	36	-115	-85
Oxygen	O_2	36	–	-183
Nitrogen	N_2	28	–	-196

ومن هذا الجدول يُلاحظ ارتفاع كل من نقطة الغليان والانصهار عن المتوقع بالنسبة للأمونيا وغيرها من المركبات القريبة في الوزن الجزيئي من الماء ويرجع هذا الاختلاف أساساً إلى وجود ما يُسمى بـ Hydrogen bonds بين جزيئات الماء ونفسه.

٧- الماء نفسه يتأين تأيناً ضعيفاً ودرجة تركيز أيون الأيدروجين في الماء النقي ١ × ١٠⁻ ⁷ فمثلاً لتر من الماء يحتوي على ٥٥ جزيء ماء وعلى ذلك يُصبح الجزء المتأين هو:

$$\text{الجزء المتأين من الماء} = \frac{1 \times 10^{-7}}{55} = 0.0000002\%$$

آي في المتوسط جزء من ٥٠ جزء من الماء يُوجد في صورة متأينة وهي خاصية هامة في كثير من التفاعلات الحيوية.

٨- لجزيئات الماء القدرة على التجمع Association ويحدث ذلك عن طريق الرابطة الأيدروجينية وهذه الظاهرة هي التي تُفسر سيولة الماء إذا ما قورن بغيره من المركبات المشابهة له في التركيب، كما أن هذا التجمع لجزيئات الماء هو السبب في ارتفاع قيمة التوتر السطحي للماء Surface tension (٧٢ داين) الذي يُؤدي إلى قلة ضغط بخاره وارتفاع قيمة الحرارة الكامنة لتبخيره وكذلك ارتفاع الحرارة الطبيعية للماء ووزنه النوعي، ففي السوائل التي لا تتجمع جزئياتها يقل وزنها النوعي مع ارتفاع درجة الحرارة بينما نجد في السوائل الأخرى مثل الماء والذي تتجمع جزيئاته أن الوزن النوعي يزيد فعلاً عند التسخين من درجة الصفر إلى ٤°م.

٩- الماء كوسيلة لزيادة الحجم: كثير من المواد ذات الوزن الجزيئي المرتفع يزداد حجمها عند إضافة الماء إليها مثل النشا- الجليكوجين والبروتين، حيث يتم اختزان الماء داخل هذه الجزيئات الكبيرة ويزداد

حجم جزء النشا بصورة أكبر مع التسخين على درجة حرارة ٥٠°م وهنا تتكون عجينة النشا وبتبريدها يتكون جل النشا ويُستفاد من هذه الخاصية في صناعة منتجات الخبيز والبودنج وإنتاج بعض المأكولات.

صور الماء في الأغذية Water phases in foods

يتواجد الماء في الأغذية في أربع صور هي:

١- **الماء الحر** Free water

وهو عبارة عن الماء الموجود في سيتوبلازم الخلية كوسيط للإذابة لباقي المكونات Dispersion medium ويُوجد في صورة حرة ويتواجد أيضاً في الفجوة العصارية وبين الخلايا ويُعتبر وسطاً لانتشار المواد الغروية مثل البروتين وغيره من المركبات ذات الوزن الجزيئي المرتفع وله نفس وجميع خواص الماء العادي وكذلك له خاصية التجميد والتجمع والانتقال من مكان لآخر بسهولة وحرية تامة ويخرج بالتبخير.

٢- **الماء المرتبط** Bound water

ويُسمى أحياناً بماء التأدرت Hydration water حيث يتواجد مرتبطاً بجزء معين في صورة ماء تبلور ويُسمى أيضاً Water of crystallization وهو يختلف في خواصه عن الماء الحر في أنه يفقد مقدرته على إذابة المركبات ولا يتجمد على درجة الصفر المئوي مثل الماء الحر كما أن كثافته مرتفعة ولا يُمكن فصله بسهولة من الأنسجة والجزيئات المرتبط بها ومن أمثلته الماء المرتبط مع بلورات السكر في صورة أيدرات السكريات والأملاح ويكون ارتباطه مع هذه المركبات ارتباطاً كيميائياً قوياً.

٣- **الماء المدمص** Adsorption water

ويُسمى أيضاً باسم الماء الهيجروسكوبي Hygroscopic water حيث إن كثيراً من مكونات الخلايا وخاصةً المكونات ذات الوزن الجزيئي العالي مثل النشا والبكتين والبروتين السيلولوز لها المقدرة على امتصاص الماء على سطوح جزيئاتها الغروية وتتفاوت كفاءتها في الاحتفاظ بهذا الماء، فمثلاً السيلولوز يحتفظ بحوالي ٧٠٪ أما البروتين فقد يمتص ما يقرب من ١٥٪ ويكون هذا الارتباط عن طريق قوى الامتصاص الطبيعية مثل قوى فان در فالس Van der vals أو بتكوين روابط هيدروجينية.

٤- **الماء المندمج مع المواد العضوية** Hydrophilic colloids water

إلى جانب الصور السابقة يُوجد الماء المندمج مع بعض المواد العضوية وعلى الأخص الغرويان المحبة للماء Hydrophilic colloids في حدوث Colloidal gels في منتجات الجيلاتين أو يُوجد الماء في صورة قطرات مائية مستحلبة Emulsified water كما في حالة الزبد.

علاوةً على ما سبق من صور الماء فإن مكوناتها تتواجد (H_2, O_2) في تركيب المكونات العضوية الهامة للمواد الغذائية مثل الكربوهيدرات- البروتين- الدهون.

وعند تعريض المادة الغذائية لحرارة متزايدة فإنها تفقد أولاً الماء الحر فقداً تاماً بعد ذلك يتبعه فقد تدريجي في الماء المندمج طبيعياً والماء المد مص ثم يلي ذلك الفقد الناتج عن الهدم والتحلل Decomposition وبالطبع يحدث أثناء ذلك فقد بالتطاير لبعض المركبات والمواد الطيارة Volatile substances.

وبذلك فإنه من الصعب تحديد ظروف معينة بالضبط يُمكن أن يُقال أنه يحدث فيها التخلص التام من كل الرطوبة في آي مادة بدون آي فقد آخر وعلى ذلك تُعتبر نسبة الرطوبة اصطلاح نسبى وليس مطلقاً وعليه لابد من تحديد جميع الظروف التي أجريت عندها عملية التقدير.

أهمية تقدير الرطوبة

من الضروري تقدير الرطوبة في الأغذية للأسباب الآتية:

١- تقدير الرطوبة في حد ذاته لا يُعتبر ذات أهمية كبيرة ولكن أهميته ترجع إلى استخدامه في المقارنة عند تقدير المكونات الأخرى.

٢- يُستخدم لتقدير القيم الحقيقية للمكونات الأخرى لأن زيادة الرطوبة في المادة الغذائية معناه نقص المكونات الأخرى بمقدار هذه الزيادة في الرطوبة وعادةً تتناسب قيم المادة الغذائية عكسياً مع نسبة الرطوبة.

٣- يجري تقدير الرطوبة بغرض التعرف على صلاحية المادة الغذائية للتخزين والحفظ والتصنيع.

٤- يُمكن من تقدير الرطوبة معرفة نوع الحفظ وطريقة التخزين.

٥- أحياناً قد يجرى التقدير كعملية روتينية في منتجات كثيرة لتنفيذ قوانين التشريعات الغذائية التي تشترط حداً معيناً للرطوبة في بعض المواد الغذائية.

٦- تُفيد في تقدير القيمة الغذائية حيث يتم التعبير عن النتائج منسوبة إلى الوزن الجاف.

كيفية خروج الرطوبة من المادة الجافة

عادةً يتم فقد الرطوبة من المواد الغذائية عند تعريضها إلى الحرارة على عدة خطوات كالآتي:

١- انتقال جزيئات الماء من داخل المادة الغذائية إلى سطحها.

٢- رفع جزيئات الماء للسطح لتكون طبقة سطحية على المادة.

٣- تحول جزيئات الماء من السطح إلى بخار وتحتاج هذه الخطوة إلى مجهود وطاقة حيث إن الحرارة الكامنة لتبخير جزء واحد من الماء هي ٥٤٠ سعر حراري عند درجة ١٠٠°م وتحت الضغط الجوي العادي

فإن حوالي ٥٠٠ سعر حراري تلزم للتغلب على تجاذب جزيئات الماء مع بعضها ويلزم فقط ٤٠ سعر حراري للتغلب على الضغط الجوى وحفظ بخار الماء الموجود بها وذلك بغرض تبخير الماء الحر، ومما لاشك فيه أن المجهود أو الشغل اللازم لنقل جزيئات الماء من داخل المادة الغذائية إلى خارجها كبير جداً ويتوقف على طبيعة مكونات المادة الغذائية وحجمها أيضاً.

العوامل التي تُؤثر على دقة التقديرات

١- صعوبة انتشار الرطوبة (الماء) من داخل المادة الغذائية إلى سطحها مما قد يُؤدي إلى تغيرات في خواص وصفات المادة إلى الحد الذي يعوق من سرعة جفافها وهذه الظاهرة تُعرف بـ Case hardening وتحدث في اللحوم وذلك لتكوين طبقة جلدية من البروتين غير منفذة للرطوبة على سطح العينة وكذلك في الفاكهة التي بها نسبة عالية من السكريات حيث تتكون طبقة زجاجية ناتجة عن كرملة السكريات وهي تتكون على السطح وتمنع خروج باقي الرطوبة من العينة وتظهر بسبب استخدام درجات حرارة عالية لتقدير الرطوبة في مثل هذه العينات ولذلك يجب إجراؤها على درجة ٧٠°م وتحت تفريغ لتلافي ظاهرة الجفاف السطحي.

٢- قد يحدث فقد لبعض المواد الطيارة مثل الكحولات أو الأحماض العضوية مثل حامض الخليط والتي تتواجد بنسبة عالية نوعاً في بعض الأنواع من الأغذية وبذلك تكون نسبة الرطوبة الظاهرية المتحصل عليها كبيرة.

٣- حساسية بعض المكونات الغذائية للتحلل أو الهدم مع الحرارة مما يُؤدي إلى الحصول على نسبة عالية من الرطوبة لا تُمثل الواقع والمحتوى الرطوبي الصحيح للعينة.

٤- تأكسد بعض مكونات المادة الغذائية مثل الأحماض الدهنية غير المشبّعة والتانينات والفينولات مما يُؤدي إلى الحصول على نسبة رطوبة غير مطابقة للنسبة الحقيقية أيضاً.

الطرق العامة لتقدير الرطوبة بالأغذية General methods for moisture determination in foods

يُمكن تقسيم الطرق المختلفة لتقدير الرطوبة في الأغذية كما يلي:

أولاً : طرق التجفيف Drying methods

تُستخدم طرق التجفيف بواسطة الحرارة عند تقدير الرطوبة بالأغذية طبقاً للمواصفات القياسية ويجري تجفيف المادة المراد تقدير رطوبتها مع اتباع الاحتياطات اللازمة ويُؤخذ الفقد في الوزن كمقياس لمقدار الرطوبة في العينة وتمتاز هذه الطريقة بأنها بسيطة وسريعة نسبياً وتسمح بإجراء تحليل لكميات كثيرة من العينات.

والنظرية الأساسية في استخدام هذه الطريقة أنه برفع درجة حرارة المادة الغذائية تنخفض كثافة الماء وتضعف الرابطة بين جزيئاته المختلفة وبالتالي يقل ضغط بخاره وبذلك يسهل تحوله من الصورة السائلة إلى الغازية ويتم فقده عن سطح المادة الغذائية، وفيما يلي طرق تقدير الرطوبة بفعل الحرارة:

١- **طرق الأفران الهوائية** Air-oven methods

تُستخدم هذه الأفران في معامل مراقبة الجودة لتقدير الرطوبة، بعضها له جدار مزدوج يمر به ماء ساخن أو هواء ساخن أو مصمم على مرور نظام هواء بداخله ومركب به ميزان، وفيما يلي بعض أنواعها:

أ- Forced-Draft ovens

يسمح باستخدام عينات أكثر ويُمكن الوصول لدرجات الحرارة المطلوبة بسرعة كما يُمكن بواسطته التحكم في درجات الحرارة المطلوبة فيوجد منظم لدرجات الحرارة كما يُوجد حركة ميكانيكية دائرية للهواء داخل الفرن وبواسطتها يُمكن التغلب على الاختلافات في درجات الحرارة أثناء التجفيف، ومثال للأجهزة المتبع فيها هذا النظام Barbender semiautomatic moisture tester، تُوجد به مروحة صغيرة لإدارة الهواء في الفرن كما يُوجد به ميزان أوتوماتيكي يسع الفرن لعشر عينات تُوضع في أطباق مسطحة وزن كل عينة ١ جم وبعد فترة تجفيف معينة يُوزن كل طبق على حدة ويُقرأ مقدار الرطوبة مباشرة على تدريج الجهاز ويمتاز هذا الفرن بدقته وسرعته النسبية وملاءمته لتقدير الرطوبة في عديد من الأغذية، وتُقدر رطوبة الحبوب في هذا الفرن على درجة حرارة ١٣٠°م / ساعة.

ب- Carter-Simon oven

يُستخدم هذا الفرن لتقدير الرطوبة في منتجات الحبوب بالتجفيف على درجة ١٥٥°م لمدة ١٥ دقيقة.

جـ- Chopin instrument

تُوضع فيه العينة المراد تقدير الرطوبة بها على درجة ٢٠٠°م ويُمرر الماء المتبخر على كربيد الكالسيوم، والأسيتلين المتولد يلتهب في قمة الجهاز حتى انتهاء تبخير الماء يقف الاشتعال وذلك يدل على انتهاء التقدير وتترك العينة تبرد ثم تُوزن، ويستغرق التقدير ٥ دقائق في الدقيق و ٧ دقائق في الحبوب المطحونة.

٢- **طرق الأفران تحت تفريغ** Vacuum-oven methods

تُعتبر هذه الطريقة أنسب وأدق الطرق لتقدير الرطوبة في المواد الغذائية وبهذه الطريقة يُمكن التخلص من جميع الرطوبة الموجودة في العينة بدون التأثير على صفاتها أو عدم تحللها مثل المواد الغذائية البروتينية والسكرية والمحتوية على نسبة عالية من المواد المتطايرة وتكون حرارة الفرن ٦٠- ٧٠°م على

٢٥ مم/ زئبق، وتمتاز هذه الطريقة بأن معدل التجفيف يُمكن أن يزداد بتخفيض ضغط البخار في الهواء باستخدام التفريغ Vacuum.

٣- بعض طرق التجفيف الأخرى Other drying methods

أ- التجفيف بواسطة الأشعة تحت الحمراء Infrared drying

تعتمد هذه الطريقة على نفاذ الحرارة Penetration of heat داخل العينة المراد تجفيفها مباشرة ويُمكن بهذه الطريقة اختصار وقت التجفيف من ثلث إلى ثمن المدة المستغرقة في الطرق الأخرى. ويُستخدم في هذه الطريقة لمبة ٢٥٠- ٥٠٠ وات ويجب مراعاة المسافة بين العينة واللمبة حتى لا يحدث انحلال للعينة Decomposition وأنسب مسافة هي ألا تزيد عن ١٠- ١٥ مم، يصل زمن التجفيف إلى ٢٠ دقيقة في منتجات اللحوم و ٢٥ دقيقة في منتجات المخابز و ١٠ دقائق في الحبوب المطحونة ويتراوح وزن العينة من ٢,٥- ١٠ جم متوقفاً على نوع المادة الغذائية والنسبة التقريبية للرطوبة بها.

ب- التجفيف في مجففات زجاجية تحت تفريغ

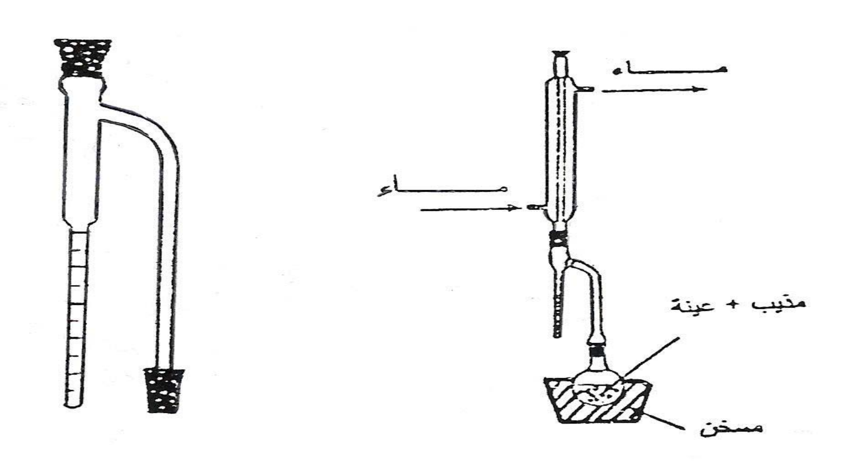
في هذه الطريقة تُوضع وزنة معلومة من العينة (المواد السريعة التحلل أو التطاير مثل الطباق والتي لا يُمكن تعريضها للحرارة) في مجفف زجاجي Desiccator تحت تفريغ ويُوضع بمستودع المجفف مادة تمتص الرطوبة مثل حامض الكبريتيك المركز أو كبريتات كالسيوم أو بنتوأكسيد الفوسفور ويُلاحظ أن هذه الطريقة بطيئة وقد تُعاد العملية مرة أخرى للوصول إلى الوزن الثابت للمادة الغذائية وقد يتطلب ذلك تغيير المادة التي تمتص الرطوبة.

ثانياً: طرق التقطير (المذيبات العضوية) Distillation methods

تُوجد طريقتان رئيستان لتقدير الرطوبة بالتقطير، الأولى يتم تقطير الماء باستخدام سائل ذي نقطة غليان مرتفعة وفيها تُخلط المادة مع زيت معدني في جهاز خاص ويتم استقبال الماء المتقطر في قابلة مدرجة، والثاني يتم تقطير الماء باستخدام مذيب ذي نقطة غليان أكثر من الماء (زيلين- تولوين) في جهاز خاص.
وأكثر الطرق شيوعاً هي طريقة Bidwell-Sterling وفيها يُستخدم التولوين درجة غليانه ١١٤°م أو الزيلين درجة غليانه ١٣٩°م أو طريقة Brown Duvel وفيها يُستخدم زيت معدني درجة غليانه ٢٠٠- ٢٠٥°م، أما طريقة Thielepape-Flude يُستخدم فيها مخلوط من التراي كلوروإيثيلين والتتراكلوروإيثان لتلافى استعمال التولوين أو الزيلين لسرعة اشتعالهما كما وأن هذه المواد أقل في الكثافة من المحاليل السكرية وبالتالي تلتصق العينة بقاع الدورق مما ينتج عن ذلك تسخين زائد Overheating للعينة.

وحديثاً ألغي استعمال مخلوط التراي كلوروإيثيلين والتترا كلوروإيثان لسميتهما الشديدة والآن يُستخدم تراى كلوروإيثيلين فقط وذلك لأن كثافته أعلى من كثافة الماء (١,٦٢ جم/ سم٣) ومن ثم تطفو المادة الغذائية على سطحه في دورق التقطير وذلك يُقلل من تعرضها للحرارة المباشرة وبالتالي يقل هدم بعض مكونات المادة الغذائية بالإضافة إلى أن درجة غليانه هي ١٢١°م وأنه غير قابل للاشتعال.

ولقد اتفق أن تُجرى عملية التقدير لفترة تتراوح ما بين ٣٠- ٤٠ دقيقة والجهاز المستخدم لهذا الغرض مكون من ٣ أجزاء يُمكن أن تُوصل إلى بعضها عن طريق أجزاء زجاجية والجهاز مصنوع من زجاج غير قابل للكسر والأجزاء الثلاثة هي دورق التقطير، مكثف ذو أنبوبة مستقيمة وأنبوبة استقبال مدرّجة والشكل (٥) التالي يوضح ذلك.



شكل (٥) مكونات جهاز Bidwell-Sterling لتقدير الرطوبة في الأغذية بالمذيبات العضوية.

وبقراءة حجم الماء المقطر والمتجمع في أنبوبة الاستقبال حساب النسبة المئوية للرطوبة في المادة الغذائية بغرض أن حجم الماء يُعادل وزنه بالجرام وبذلك يُقسم هذا الوزن على وزن العينة ثم يُضرب في ١٠٠.

مميزات طريقة التقطير

١- تأخذ وقتاً بسيطاً في حدود ٣٠- ٤٠ دقيقة.
٢- يُمكن تحديد انتهاء التقدير وذلك بملاحظة حجم الماء بمرور الوقت في الأنبوبة الجانبية.
٣- لا تحتاج إلى أجهزة معقدة أو غالية الثمن.
٤- منع حدوث أكسدة للدهون أو تحلل للسكريات للأغذية المحتوية على نسبة مرتفعة منها.
٥- درجة الحرارة ثابتة طوال فترة التقدير.
٧- تصلح عادةً مع الأغذية المنخفضة في محتواها من الرطوبة مثل الأغذية المجففة والشوربات المجففة ومواد العلف سواء للإنسان أو للحيوان والسكر والزيوت والزبد والمرجرين والصابون والشموع.

الصعوبات التي تعترض طريقة التقطير

١- انخفاض الدقة في النتائج.

٢- تكون مستحلب من الماء مع التولوين أو الزيلين.

٣- التولوين والزيلين قابلان للاشتعال.

٤- التراي كلوروإيثيلين والتتراكلوروإيثان سامان.

٥- التصاق قطرات الماء على جدران الأنبوبة المدرجة في حالة عدم تمام نظافتها مما يُؤدي إلى صعوبة قراءة التدريج.

ثالثاً: الطرق الكيماوية Chemical methods

١- طريقة التنقيط Karl Fischer reagent methods

وفيها يتم تنقيط المادة الغذائية بواسطة محول كيماوي معين حيث يتم تفاعل مكونات هذا المحلول مع جزيئات الماء الموجودة داخل العينة ويُمكن تحديد نقطة نهاية التفاعل بالعين المجردة أو قد تُستخدم الطرق الكهربية في ذلك وأشهر هذه الطرق هي طريقة كارل فيشر، ويتم ذلك بتحضير محلول كارل فيشر والذي يتكون من اليود وثاني أكسيد الكبريت والبيريدين بنسبة ١ : ٣ : ١٠ وهذه المكونات مذابة في كحول الميثايل الجاف، ويُوضع محلول كارل فيشر في السحاحة وتُوضع العينة في دورق مخروطي ثم يبدأ التنقيط، في البداية يتفاعل اليود مع الماء ويُعطي حامض الأيدرويوديك وثاني أكسيد الكبريت يتفاعل مع الماء ويُعطي حمض الكبريتيك ونتيجة لهذا التفاعل يحدث تفاعل عكسي لذلك فإن البيرودين يربط الحامضين الناتجين بحيث يجعل التفاعل في اتجاه واحد ومن هنا نُلاحظ أنه طالما وجد الماء في العينة فإن اليود يدخل في التفاعل ويكون حامض الأيدرويوديك إلى أن يصل إلى انتهاء جزئيات الماء داخل العينة عند ذلك فإن أول نقطة من محول التنقيط تظهر لون اليود الحر وهو اللون البني وعند ذلك يقرأ حجم محلول كارل فيشر الذي يستدل منه على كمية الرطوبة في العينة، والمعادلات الآتية تُوضح ميكانيكية التفاعل:

$$2HI + H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H_2O + I_2 + SO_2$$

$$I_2 + SO_2 + 3\,C_5H_5N + H_2O \longrightarrow 2\,C_5H_5N{<}^{I}_{H} + C_5H_5N{<}^{SO_2}_{O}$$

أيودوهيدروبيرودين   بيرودين ثالث أكسيد الكبريت

$$C_5H_5N{<}^{SO_2}_{O} \longrightarrow C_5H_5N{<}^{H}_{SO_4CH_3} + CH_3OH$$

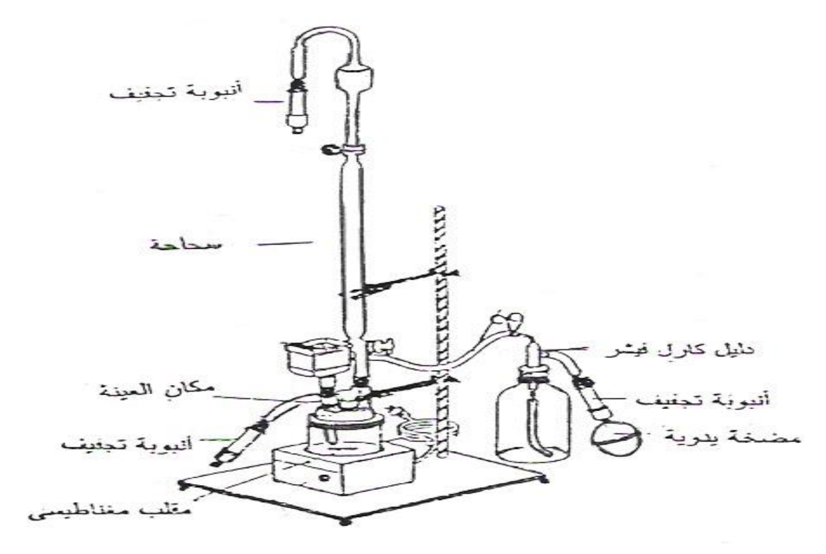
بيرودين ميثيل سلفيت

من المعادلات السابقة نجد أن ١ مول م اليود مع ٣ مول من البيرودين يلزمهما ١ مول من الماء، لذلك عند معرفة عدد المولات من اليود والبيرودين فإنه يُمكن معرفة عدد مولات الماء الموجودة في المادة الغذائية.

$$1 \text{ mole } H_2O\ \Xi\ 1 \text{ mole } I_2 + 3 \text{ mole } 2$$

وتُستعمل هذه الطريقة في تقدير الرطوبة في كلٍ من الكحولات- الإسترات- الشموع- السكر- الصلصة الحريفة- العسل وأحياناً قد تُستخدم مع الأغذية المجففة.

وتمتاز هذه الطريقة بالسرعة والأمان هذا بالإضافة إلى أنه يُمكن استخدامها كطريقة روتينية لأنه يُمكن تقدير عدد كبير من العينات في وقتٍ قصير، ولكن عيب هذه الطريقة هو ضرورة ضبط قوة محلول كارل فيشر يومياً هذا بالإضافة إلى أنه يجب مراعاة عدم تعريض محلول كارل فيشر للهواء الجوى لأنه يُعتبر عاملاً مجففاً قوياً هذا بالإضافة إلى خطورة البيرودين أيضاً. والشكل التالي يوضح مكونات الجهاز المستخدم لتقدير الرطوبة بواسطة محلول كارل فيشر.



شكل (٦) جهاز تقدير الرطوبة في الأغذية بواسطة محلول كارل فيشر.

٢- **طريقة سميث** Acetyl chloride methods

وتعتمد هذه الطريقة على تقدير الزيادة في الحموضة لعينة المادة الغذائية عند معاملتها بكلوريد الأستيل في وجود البيرودين والكحول حيث يتم انفراد ١ مول من حامض الخليك عن طريق ١ مول من كلوريد الأستيل في وجود ١ مول من الماء.

$$C_5H_5N(COCH_3)(Cl) + H_2O \longrightarrow C_5H_5N(H)(Cl) + CH_3\,COOH$$

Pyrodine acetate chloride — Pyrodine hydrochloride

وعند تقدير حامض الخليك المتكون أو تقدير الزيادة في الحموضة يُمكن معرفة كمية الرطوبة، تُقدر الرطوبة بهذه الطريقة في الزيوت- الزبد- المرجرين- التوابل والأغذية المنخفضة في الرطوبة.

٣- **تقدير الرطوبة بواسطة إنتاج الغاز** Gas production methods

أساس هذه الطريقة مبني على التفاعل بين كربيد الكالسيوم والماء حيث ينتج نتيجة لهذا التفاعل غاز الأستيلين حيث يُمكن جمع هذا الغاز وقياس حجمه أو تقدير الضغط الناتج عن غاز الأستيلين في نظام مغلق حيث يُعطي دليلاً على نسبة الرطوبة أو قد يُمكن تقدير النقص الذي قد يطرأ على مخلوط كربيد الكالسيوم والمادة الغذائية بعد تمام التفاعل ومن هذه الحالات يُمكن معرفة نسبة الرطوبة داخل العينة، ويُمكن تمثيل التفاعل السابق بالمعادلة الآتية:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca\,(OH)_2 + CH \equiv CH \ \text{(Acetylene gase)}$$

عموماً تُستخدم هذه الطريقة مع منتجات الحبوب والفانيليا والزبد والصابون وعصائر الفاكهة المركزة، ولا يتجاوز وقت إجراء هذه التجربة أكثر من ١٠- ١٥ دقيقة، ويُعاب على هذه الطريقة صعوبة خروج الرطوبة من المادة الغذائية حتى يحدث التفاعل بين كل جزيئات الماء الموجود داخل العينة مع كربيد الكالسيوم.

مثال:

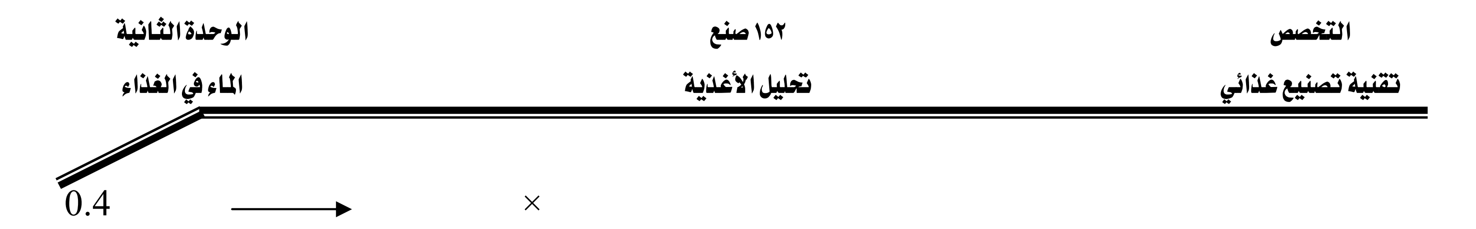
أخذ ١ جم من مادة غذائية وأضيف إليه ١,٥ جم كربيد كالسيوم وكان وزن المخلوط قبل بداية التفاعل ٢,٥ جم وبعد تمام خروج غاز الأستيلين كان وزنه ٠,٤ جم ، احسب وزن الرطوبة في العينة

الحل:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca\,(OH)_2 + CH \equiv CH$$

$$2 \text{ mole } H_2O \longrightarrow 1 \text{ mole } CH \equiv CH$$

$$2 \times 18 \longrightarrow 26$$



0.4 $\longrightarrow$ ×

$$\text{Weight of water}(\times) = \frac{0.4 \times 36}{26} = 0.56 \text{ gm}$$

$$\% \text{ Moisture} = \frac{0.56 \times 100}{1} = 56\%$$

رابعاً : الطرق الطبيعية Physical methods

١- الطرق الكهربية Electrical methods

أ- التوصيل الكهربي Electric conductivity

بُنيت هذه الطريقة على أساس مقاومة المادة الغذائية للتوصيل الكهربائي حيث يتوقف على ما تحتويه من الرطوبة فمثلاً قمح يحتوي على ١٣٪ رطوبة، له قوة مقاومة للتوصيل الكهربي تُعادل سبع مرات مقاومة قمح يحتوي على ١٤٪ وتُعادل ٥٠ مرة قدرة مقاومة قمح يحتوي على ١٥٪، أو بمعنى آخر الأيونات التي تذوب في الماء تُساعد على توصيل الكهرباء، وتمتاز هذه الطريقة بسرعة إجرائها فقد لا تستغرق أكثر من دقيقة واحدة ومن أنواع الأجهزة المستخدمة في هذا التقدير Tag-Happenstall meter ، وهذا الجهاز يتكون من قطبين كهربيين متحركين أحدهما تجاه الآخر بسرعة محددة، وتُوضع الحبوب المراد تقدير رطوبتها بين القطبين على هيئة طبقة واحدة وتُقاس مقاومتها، ثم يُرسم رسم بياني بمواد معروف نسبة الرطوبة بها ومن هذا الرسم القياسي يُمكن معرفة نسبة الرطوبة للعينات المراد تحليلها.

ب- الثابت الكهربي Dielectric constant

تُعتبر هذه الطريقة من الطرق السريعة لتقدير الرطوبة في المواد الغذائية مثل الدقيق ويُمكن في هذه الحالة عمل رسم بياني قياسي يُبين العلاقة ما بين النسبة المئوية للرطوبة في عينات معروفة من الدقيق والثابت الكهربي لها.

٢- بعض الطرق الطبيعية الأخرى

أ- تقدير الكثافة Densimetric method

ويتم ذلك بواسطة قنينة الكثافة ، ميزان الكثافة النوعية، الأيدرومترات المختلفة. ويُعتبر تقدير الكثافة من أهم التقديرات الروتينية الشائعة لتقدير الجوامد الكلية في اللبن ومحاليل السكر مثل عصير الفاكهة والشراب والمركزات والمشروبات الغازية والمحاليل الملحية في صناعة المخللات.

ب- الطرق الرفراكتومترية Refractometric methods

استخدام معامل الانكسار في الحصول على نتائج سريعة لتقدير المواد الصلبة الذائبة في محاليل السكر- الفاكهة- منتجات الفاكهة (الجيلي- المربى)- منتجات الطماطم والعسل.

جـ- الطرق البولاريمترية Polarimetric method

ُتستخدم في تقدير تركيز السكريات، ويُلاحظ أنه لا يُمكن تطبيق هذه الطرق السابقة على كل المواد الغذائية المحتوية على السكر إلا إذا كان قد سبق معرفة العلاقة ما بين المواد الصلبة الذائبة والمواد الصلبة غير الذائبة أو العلاقة ما بين المواد الصلبة الكلية ونسبة الرطوبة كما هو متّبع عند تقدير كثافة العصير الطبيعي للفاكهة ومنتجاتها واستخدام جداول خاصة بالكثافة النوعية للمحاليل المختلفة التركيز من السكروز، ولا تُعتبر هذه الجداول صحيحة ولابد من استخدام عامل تصحيح خاص بكل مادة أو مجموعة من المواد الغذائية وذلك يتوقف على طبيعة تركيبها فمثلاً تُوجد جداول خاصة تُبين العلاقة بين مُعامل الانكسار أو الكثافة والمواد الغذائية والمواد الصلبة الكلية للموالح ومنتجات الطماطم ...الخ.

د- اللزوجة النسبية Relative viscosity

يُمكن بتقدير اللزوجة في بعض المواد الغذائية تحت ظروف معينة (كما في حالة عسل النحل) ثم استخدام بعض الرسوم البيانية أو المعادلات للحصول على نسبة الرطوبة.

هـ- الانخفاض في درجة التجمد

تُستخدم هذه الطريقة في معرفة غش اللبن إذ إنه من المعروف أن نقطة تجمد اللبن قرب (-٠,٥٥°م) وتنخفض درجة التجميد بمقدار ٠,٠٠٥°م لكل إضافة ما يُعادل ١٪ ماء ويُمكن حساب نسبة الماء المضاف من المعادلة التالية:

$$W = 100 \times \frac{T - T_1}{T}$$

حيث إن: T = نقطة التجمد للبن (- ٠,٥٥°م).

T_1 = نقطة التجمد المقدرة في التجربة.

W = ٪ للرطوبة.

العوامل المحددة لاختيار الطريقة المناسبة لتقدير الرطوبة في الأغذية

يوجد العديد من العوامل التي تحدد اختيار أنسب الطرق لتقدير الرطوبة في الأغذية نوجزها فيما يلي:

١- طبيعة وجود الماء بالمادة الغذائية

يتواجد الماء في المادة الغذائية في عدة صور، وعادةً يتم تقدير الماء الحر بالطرق العادية لتقدير الرطوبة أما الماء المدمص على أسطح المواد الغروية مثل جزيئات البروتين فإنه يُمكن تقديره في بعض الطرق ولا يُمكن في الطرق الأخرى، أما ماء التبلور فصعب تقديره لأنه يُؤدي في هذه الحالة إلى تغير في تركيب العينة أي يعمل على تحطيمها ويُعطي نتائج خاطئة.

٢- طبيعة المادة الغذائية المراد تقدير الرطوبة بها

يجب مراعاة أن المواد الغنية بالسكر تختلف في طريقة تقدير الرطوبة بها عن المواد الفقيرة في السكر، فمثلاً تحدث كرملة للسكر في المولاس مما يُؤدى إلى إعطاء نتائج خاطئة في تقدير الرطوبة وذلك عند استخدام حرارة أعلى من ٧٠°م في التقدير، كذلك الطباق يحتوي على مواد طيارة تتحلل بالحرارة وكذلك النيكوتين وعليه يجب تقدير رطوبتها على درجة حرارة منخفضة وتحت تفريغ.

٣- النسبة التقريبية للماء في العينة

عادة بعض العينات التي تحتوي على نسبة مرتفعة من الرطوبة مثل الفواكه والخضروات تُجفف باستخدام درجات حرارة عالية تحت الضغط الجوى العادي أو تحت تفريغ لسرعة التقدير، أما المواد الغذائية المجففة والتي تحتوى على نسبة رطوبة منخفضة يُفضل معها طرق التفاعل الكيماوي مع الماء أو التقطير مع المذيبات العضوية مثل التلوين.

٤- السرعة والدقة المطلوبة للحصول على النتائج

أما من ناحية سرعة الحصول على النتائج فإن التقديرات الروتينية حيث هناك عينات كثيرة فإنه تتبع معها طرق سريعة لا تأخذ وقتاً طويلاً وبالطبع فإن هذه النتائج تكون أقل دقة- ويجب ذكر جميع الظروف المحيطة بالاختبارات من حيث درجة حرارة التقدير- زمن الاختبار والضغط الجوى، آي يُقال إن النسبة المئوية للرطوبة بالعينة هي ١٣٪ على درجة ١٠٥°م لمدة ٢ ساعتين تحت الضغط الجوى العادي مثلاً، حيث إن الصور التي يتواجد عليها الماء في المادة الغذائية تُؤدى إلى تغير نسبة الرطوبة لنفس المادة إذا ما قُدّرت بواسطة طريقتين مختلفتين.

٥- تكاليف الأجهزة المستخدمة في التقدير

تختلف الطرق المستخدمة في تقدير الرطوبة من حيث حاجتها إلى أجهزة كهربية خاصة قد تكون في بعض الأحيان عالية التكاليف وذلك من طريقة إلى أخرى، ولكن عموماً تُعتبر طريقة التقطير بالمذيبات العضوية أرخص الطرق حيث لا تحتاج إلى أجهزة مرتفعة الثمن أو معقدة كما أنها سريعة حيث تحتاج ساعة على الأكثر لإجراء الاختبار.

أسئلة

أجب عن الأسئلة الآتية:

١- ترجع أهمية الماء في الأغذية إلى:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

د- ....

٢- ضع علامة (√) أمام العبارات الصحيحة وعلامة (×) أمام العبارات الخاطئة.

أ- الماء سائل على حرارة الغرفة مثل الأمونيا وثاني أكسيد الكبريت.

ب- ثابت الحاجز الكهربي للماء منخفض عن أي سائل آخر.

جـ- الماء غير قادر على تأين المواد الذائبة فيه لذلك فهو موصل جيد للكهرباء.

د- للماء حرارة نوعية عالية وأيضا مقدرة عالية على إذابة العديد من المركبات.

هـ- نقطة انصهار الماء عالية ونقطة غليانه منخفضة مقارنة بالمحاليل المساوية له في الوزن الجزيئي.

٣- يتواجد الماء في الأغذية في عدة صور هي:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

د- ....

٤- يرجع الغرض من تقدير الرطوبة في الأغذية إلى:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

د- ....

هـ- ....

و- ....

٥- يتم فقد الرطوبة من المادة الغذائية عند تعريضها للحرارة على ثلاث مراحل هي:

ا- ....

ب- ....

جـ- ....

٦- أذكر مميزات وعيوب تقدير الرطوبة بطريقة التقطير بالمذيبات العضوية في الجدول التالي.

المميزات	العيوب
....	....
....	....
....	....
....	....
....	....

٧- أذكر اسم المواد الغذائية لكل طريقة من طرق تقدير الرطوبة الآتية:

الطريقة	اسم الغذاء	الطريقة	اسم الغذاء
الأفران العادية		سميث	
الأفران تحت تفريغ		إنتاج الغاز	
المجفف الزجاجي		التوصيل الكهربائي	
التقطير بالمذيبات		الثابت الكهربي	
كارل فيشر		الرفراكتومترات	
الانخفاض في الحرارة		قنينة الكثافة	
اللزوجة النسبية		البولاميترات	

٨- العوامل المحددة لاختيار الطريقة المناسبة لتقدير رطوبة الأغذية هي:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

د- ....

هـ- ....

و- ....

تحليل الأغذية

الأحماض العضوية ورقم الحموضة

الوحدة الثالثة : الأحماض العضوية ورقم الحموضة

الجدارة: التعرف على أهمية الأحماض العضوية ورقم الحموضة في الأغذية.

الأهداف: أن يتعرف المتدرب على أنواع الأحماض العضوية في الأغذية وأهمية وطرق تقديرها وأيضا معرفة أهمية تقدير رقم الحموضة في الأغذية وتعريفه وكيفية تحضير المحاليل البفرية وطرق قياس الـ pH .

مستوى الأداء المطلوب: أن يصل المتدرب إلى إتقان الجدارة بنسبة ٩٠٪.

الوقت المتوقع للتدريب: ٢ ساعتان

الوسائل المساعدة:

- بعض الكتب والمراجع.
- جهاز عرض باستخدام الحاسب.
- بعض الصور والمعلقات ووسائل الإيضاح.

متطلبات الجدارة: الإطلاع على بعض الكتب والمراجع في مجال الكيمياء الحيوية والعضوية بالإضافة إلى بعض التكليفات من مدرب المقرر بعمل بعض التقارير.

الأحماض العضوية ورقم الحموضة في الأغذية Organic acid and pH in foods

أولا : الأحماض العضوية

تلعب الأحماض العضوية دورا كبيرا في تحديد جودة العديد من الأغذية وترجع أهمية تقدير الأحماض العضوية في الأغذية إلى:

ترجع أهمية الأحماض العضوية في مجال تكنولوجيا الأغذية إلى ما يلي:

١- تلعب دوراً هاماً في تحديد لون ونكهة الخضر والفاكهة وقابليتها للحفظ.

٢- تُعتبر دليل على نضج الفاكهة خاصةً إذا ما أخذت نسبة السكر في الاعتبار.

٣- تُعتبر مكون أساسي في صناعة الجيلي الخاص بالفاكهة وتُؤثر على ملمس الناتج النهائي الذي هو عبارة عن البكتين المرسب مع السكر في وجود تركيز معين من الأحماض العضوية.

٤- تُؤثر على القيمة الغذائية حيث تلعب دوراً كبيراً في المحافظة على توازن الحموضة والقلوية بالجسم.

٥- وجود بعض هذه الأحماض بتركيزات عالية مثل الأكساليك في السبانخ يُؤثر على امتصاص الكالسيوم داخل الجسم حيث يحوله إلى أكسالات كالسيوم غير قابلة للامتصاص لأنها غير ذائبة.

٦- تُعتبر نسبة الأحماض العضوية الطيارة في بعض منتجات الفاكهة المتخمرة مثل الخمور والبيرة والنبيذ دليلاً على سلامتها وجودتها.

٧- وجود حامض اللاكتيك بنسبة عالية في منتجات الألبان ما عدا الزبادي ومنتجات الطماطم والبيرة يُعتبر دليلاً على فساد هذه المنتجات بواسطة بكتريا حامض اللاكتيك.

٨- وجود حامض الفورميك في المنتجات السابقة دليل على فسادها ميكروبيولوجياً حيث إن نسبة حامض الفورميك الطبيعية في هذه المنتجات (البيرة والنبيذ) بسيطة جداً وتكاد تكون غير محسوسة.

٩- الحموضة المتطايرة لها أهمية في معرفة فساد منتجات الأسماك المعلبة كالسلمون والسردين والتونة. وجود الأحماض غير المتطايرة مع الخل دليل على الغش.

١٠- وجود الأحماض الدهنية الحرة في الدهون والزيوت دليل على تحلل الجليسريدات تحلل مائي بسبب فعل الأحياء الدقيقة أو الإنزيمات أو تزنخها الذي يرجع أساساً إلى انفراد حامض البيوتريك.

تعريف الأحماض العضوية

تُعرف الأحماض العضوية في الأغذية بأنها المركبات الكربونية الخالية من النيتروجين والتي تحتوى على مجموعة أو أكثر من مجاميع الكربوكسيل ويتم فصلها من المستخلص المائي بواسطة الإيثير.

تقسيم الأحماض العضوية

تُقسم الأحماض العضوية إلى عدة أقسام هي:

١- القابلية للتطاير

أ- أحماض عضوية ثابتة: ومنها الستريك، اللاكتيك، الماليك والطرطريك.

ب- أحماض عضوية طيارة: ومنها الخليك، البيوتريك، الماليك، البنزويل والمالونيك.

٢- التركيب والشكل البنائي

أ- أحماض عضوية إليفاتية: منها الخليك- الستريك.

ب- أحماض عضوية أروماتية (حلقية): منها البنزويك- الكوينيك Quinic- الكافيك Caffeic.

٣- عدد مجاميع الكربوكسيل في الحامض

أ- أحماض عضوية أحادية الكربوكسيل: منها الفورميك- الخليك- البنزويك.

ب- أحماض عضوية ثنائية الكربوكسيل: ومنها الأكساليك- مالونيك- سكسينك.

جـ- أحماض عضوية أيدروكسيلية كربوكسيلية: منها اللاكتيك- الماليك- طرطريك- ستريك.

والجدول التالي يُوضح فيه الوزن الجزيئي والمكافئ لبعض الأحماض العضوية السائدة في الأغذية. وفيما يلي التركيب البنائي لبعض الأحماض العضوية المتواجدة في الخضر والفاكهة.

H-COOH Formic

CH_3-COOH Acetic

CH_3-CH_2-COOH Propionic

CH_3-CHOH-COOH Lactic

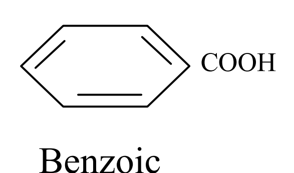
COOH | COOH Oxalic

COOH | H-C-H | H-C-H | COOH Succinic

COOH | H-C-H | H-C-OH | COOH Malic

COOH | H-C-OH | HO-C-H | COOH Tartaric

COOH | H-C-H | HO-C-COOH | H-C-H | COOH Citric



Benzoic

H H H COOH HO H H H

D- Quinic

OH HO CH=CH-COOH

Caffeic

جدول (٣) الوزن الجزيئي والمكافئ لبعض الأحماض العضوية السائدة في بعض الأغذية.

الحامض	الوزن الجزيئي	الوزن المكافئ
الخليك	٦٠,٠٥	٦٠,٠٥
البيوتريك	٨٨,١٠	٨٨,١٠
الستريك	١٩٢,١٢	٦٤,٠٤
اللاكتيك	٩٠,٠٨	٩٠,٠٨
الماليك	١٣٤,٠٩	٦٧,٠٥
الأوليك	٢٨٢,٤٦	٢٨٢,٤٦
الأكساليك	٩٠,٠٤	٤٥,٠٢
السكسنيك	١١٨,٠٩	٥٩,٠٥
الإستياريك	٢٨٤,٤٧	٢٨٤,٤٧
الطرطريك	١٥٠,٠٨	٧٥,٠٤

تقدير الأحماض العضوية في الأغذية Determination of organic acids in foods

تُقدر الأحماض العضوية الكلية عن طريق استخلاص الحموضة من المادة الغذائية بواسطة ماء مقطر متعادل ثم الترشيح لهذا المستخلص وتجرى عملية معايرة الحموضة الكلية بواسطة قلوي معلوم العيارية وفي وجود دليل الفينول فيثالين حتى نقطة التعادل وتُعرف بظهور اللون الأحمر للدليل ثم تُحسب الحموضة الكلية للعينة على أساس الحامض العضوي السائد بها ، فإذا كان حامض الستريك هو السائد مثلاً كما في منتجات الموالح تُعبر الحموضة الكلية كمليجرامات حامض الستريك لكل جرام عينة أو تُحسب كنسبة مئوية.

وعند إجراء المعايرة يجب مراعاة التخلص من الهواء الموجود داخل المستخلص المائي وذلك حتى يمنع تأثير حامض الكربونيك الضعيف (ينتج من تفاعل ثاني أكسيد الكربون مع الماء) الذي يُؤثر في حجم الصودا الكاوية المستخدمة في التعادل ويتم ذلك عن طريق إحدى الطرق الآتية:

١- التقليب المستمر لمستخلص العينة أو نقلها من دورق إلى آخر حتى يتم التأكد من إزالة الغازات الموجودة بها.

٢- تسخين المستخلص المائي المحتوي على الأحماض العضوية قرب الغليان لمدة دقيقة ثم يُترك ليبرد قليلاً ويُعاير وهو دافئ.

٣- إضافة ماء متعادل ساخن (مغلي) إلى مستخلص العينة وعادةً يُضاف ٢٠٠- ٣٠٠ مل ماء ساخن لكل ١٠ مل من مستخلص العينة.

٤- قد تُجرى خلخلة للمستخلص قبل المعايرة وذلك لإزالة ما به من غاز ثاني أكسيد الكربون وذلك بتعريض المستخلص لضغط منخفض.

مثال: أخذ ١٠ مل من عصير ناتج من ١٠ جم برتقال وبعد إجراء عمليات الاستخلاص والترشيح والتصفية وإضافة ٣٠٠ مل ماء مقطر متعادل مغلي وبإجراء المعايرة بواسطة هيدروكسيد الصوديوم ٠,١ عياري كان حجم القلوي المستخدم ٢٠ مل في وجود دليل الفينول فيثالين. احسب عدد مليجرامات الحموضة في العصير وكذلك النسبة المئوية للحموضة على أساس حامض الستريك.

الحل:

عدد مليجرامات الحموضة = الحجم × العيارية × الوزن المكافئ للحامض العضوي السائد (الستريك)

= ٢٠ × ٠,١ × ٦٤ = ١٢٨

٪ للحموضة = (١٢٨ / (١٠ × ١٠٠٠)) × ١٠٠ = ١,٢٨٪

ثانيا: رقم الحموضة والفعل المنظم في الأغذية

ترجع أهمية تقدير رقم الحموضة (pH) في الأغذية إلى:

١- مهم جداً ومُؤثر على فعل ونشاط الأحياء الدقيقة والإنزيمات.

٢- تركيز أيون الأيدروجين يلعب دوراً هاماً في حفظ الأغذية وكذلك تعقيمها.

٣- تركيز أيون الأيدروجين يُؤثر على النظم الغروية الموجودة في الغذاء وخاصةً البكتين والصموغ والبروتينات.

٤- يلعب دوراً هاماً في التحليل الكيماوي للأغذية كالتقديرات اللونية للحديد والنحاس حيث يجب ضبط تركيز أيون الأيدروجين في المجال الذي يُمكن تطبيق هذه الطريقة فيه والذي عنده يقل تأثير تداخل المواد الأخرى التي يتركب منها الغذاء.

٥- عمليات التحلل المائي تنشط بواسطة أيونات الأيدروجين وبذلك يُمكن التحكم فيها عن طريق التحكم في تركيز أيون الأيدروجين.

٦- له فعل في تثبيت لون عصير الفاكهة والخضر والحبوب المتخمرة ومنتجات الفاكهة.

تعريف رقم الحموضة (pH)

هو عبارة عن اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الأيدروجين بالجرام أيون في اللتر، ويُمكن توضيح ذلك من المعادلة الآتية:

$$pH = -\log [H^+] = \log \frac{1}{[H^+]}$$

التأين وثابت التأين ورقم الحموضة

تتأين بعض الأحماض تماماً في الماء ويُطلق على هذه الأحماض بالأحماض القوية وذلك مثال حامض HCl و H_2SO_4 ولكن بعض الأحماض الأخرى لا تتأين تماماً في الماء ولذلك تُسمى بالأحماض الضعيفة مثال ذلك حامض الخليك $CH_3\text{-}COOH$.

الماء ضعيف التأين كما أنه يعمل كحامض ضعيف أو قلوي ضعيف والمعادلة التالية تُوضح تأين الماء:

$$[H^+] + [\bar{O}H] \rightleftharpoons H_2O$$

وثابت التعادل Equilibrium للماء عند درجة ٢٥°م يرمز له عادة K_W وهذا يُساوى حاصل ضرب $[H^+]$ $[\bar{O}H]$ = ١ × ١٠⁻ ¹⁴ مول ويُعرف هذا الرقم أيضاً بثابت تأين الماء. وبما أن تركيز أيونات الأيدروجين $[H^+]$ تُساوى أيونات الأيدروكسيل $[\bar{O}H]$ فإن مقدار تركيز أيون الأيدروجين في الماء تُساوى ١ × ١٠⁻ ⁷ مول.

المحول المنظم Buffer solution

هو اصطلاح شائع للمحاليل التي تُقاوم التغير في رقم الـ pH أو المحلول الذي له قدرة على الاحتفاظ بتركيز أيون الأيدروجين ثابت لا يتغير أو بمعنى هي المحاليل التي تحوي مداد على أحماض ضعيفة وأملاحها تعمل على ثبات درجة تركيز أيون الأيدروجين بها. وعادةً تُحضر هذه المحاليل من مزيج من الأحماض الضعيفة وأملاحها حيث إن مثل هذه المحاليل تكون أكثر فعالية كمنظمات لأن كلاً من الحمض الضعيف وملحه يمد المحلول الذي تُوجد فيه باحتياطي كبير من الحامض والقاعدة والأول يُعطي بالطبع أيونات الأيدروجين عندما تميل إلى النقصان والثانية تتحد مع أيونات الأيدروجين عندما يرتفع تركيزها.

ولقد سبق أن أشرنا إلى أن الأحماض الضعيفة هي التي لا تتأين إلا بمقدار ضئيل ولقد اصطلح على الإشارة إلى ثابت التأين للأحماض الضعيفة عند نقطة التوازن K_a Equilibrium وعندها يتساوى الجزء المتأين من الحمض مع الجزء غير المتأين منه، ويُمكن الاستفادة من قيمة اللوغاريتم السالب لثابت التأين

لهذه الأحماض الضعيفة [Pka] في تحضير المحاليل المنظمة المختلفة والمحضرة من الأحماض الضعيفة وأملاحها وذلك بتطبيق معادلة Handerson-Hasselbach لمعرفة رقم الحموضة للمنظمات المحضرة.

$$pH = Pka + \log \frac{[Salt]}{[Acid]}$$

ويُمكن إثبات المعادلة السابقة كالآتي:

Strong acid and basis:

$$H^+ . Cl \longrightarrow HCl$$

$$Na^+ . OH \longrightarrow NaOH$$

Weak acid:

$$CH_3 - CO\bar{O} . H^+ \rightleftharpoons CH_3 - COOH$$

$$A^- . H^+ \rightleftharpoons AH$$

$$Ka = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$$

$$Ka [AH] = [A^-][H^+]$$

$$[H^+] = \frac{Ka [AH]}{[A^-]}$$

$$\log [H^+] = \log Ka + \log \frac{[AH]}{[A^-]}$$

$$- \log [H^+] = - \log Ka - \log \frac{[AH]}{[A^-]}$$

$$pH = PKa + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

طرق قياس تركيز أيون الأيدروجين (pH)

أولاً: الطرق الكهربية

وأساس هذه الطريقة هو قياس القوة الواقعة بين قطبين مختلفين وضعا في المحلول المراد تقدير أيون الأيدروجين به والفرق بين جهدي القطبين يتوقف على تركيز الأيونات في المحلول ويُستعان على

قياس فرق الجهد بجهاز قياس الجهد Potentiometer والذي يُعطي قراءته بالملليفولت، وتُوجد أجهزة عديدة تجارية لقياس الـ pH كهربائياً، والجهاز يتكون أساساً من قطبين هما:

١- **قطب الكالوميل Calomel electrode**

ويتكون هذا القطب من وعاء زجاجي مناسب يحتوى على زئبق نقي ملامس لمحلول كلوريد البوتاسيوم المشبع بكلوريد الزئبقوز.

٢- **قطب الزجاج Glass electrode**

عبارة عن أنبوبة زجاجية تنتهي بفقاعة من الزجاج الذي يسمح بمرور أيونات الأيدروجين خلاله بسهولة، وتحتوى الأنبوبة على سلك من الفضة مغمور في محلول معلوم الحموضة (٠,١ عياري كلوريد بوتاسيوم + ٠,١ عياري يد كل).

ولقد وجد أن القوة الدافعة الكهربية التي تتولد إذا وصل هذان القطبان تتغير في خط مستقيم مع التغير في تركيز أيون الأيدروجين وذلك في نطاق كبير من هذا التركيز.

وعند استخدام هذه الأجهزة يجرى الآتي:

١- تُجرى عملية معايرة للجهاز وذلك باستخدام محلول منظم معروف رقم الحموضة له.

٢- تُغسل الأقطاب جيداً بالماء المقطر.

٣- يُقاس رقم الـ pH للمحلول المجهول مباشرة.

ثانياً: الطرق اللونية

وهذه بنيت على أن الدلائل تعمل كأحماض أو قواعد تبعاً لرقم حموضة الوسط الموجود فيه وينشأ في نفس الوقت تغير في لون الدليل فإذا أضيف الدليل إلى محلولين وكان لون الدليل في كلا المحلولين واحد دل ذلك على أن رقم الحموضة في المحلولين واحد.

والنقطة التي يحدث عندها تحول الدليل بمقدار ٥٠٪ هي التي يكون عندها الدليل أكفأ ما يكون وعلى ذلك فكلما كان نطاق رقم الحموضة التي يحدث فيه تغير لون الدليل ضيقاً كلما كان الدليل أكفأ ما يكون فالدليل الذي يكون نطاق رقم الحموضة لتغير لونه وحدة واحدة أدق وأكفأ من الدليل الذي يكون نطاق رقم الحموضة لتغير لونه وحدتين.

ومن أهم الطرق ورق الدليل العالم وصندوق مقارنة الألوان وأنابيب المقارنة القياسية وتُعتبر دقة هذه الطرق دقيقة إلى حدٍ ما في حدود ± ٠,١.

أسئلة

أجب عن الأسئلة الآتية:

١- ضع علامة (√) أمام العبارات الصحيحة وعلامة (×) أمام العبارات الخاطئة.

أ- تلعب الأحماض العضوية دوراً هاماً في تحديد درجة نضج الفاكهة.

ب- وجود حامض الأكساليك في السبانخ يساعد على امتصاص الكالسيوم داخل الجسم.

جـ- وجود الأحماض العضوية الطيارة في بعض منتجات الفاكهة المتخمرة يدل على عدم سلامتها وجودتها.

د- وجود حامض اللاكتيك والفورميك بنسبة عالية في منتجات الطماطم والبيرة دليل على فسادها.

هـ- وجود الأحماض المتطايرة في الخل دليل على الغش.

و- عدم وجود الأحماض الدهنية الحرة في الدهون والزيوت دليل تزنخها.

٢- تعرف الأحماض العضوية على أنها ....

....

وتقسم على أساس عدد مجاميع الكربوكسيل إلى:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

٣- يتم التخلص من الهواء الموجود في المستخلص المائي قبل تقدير الحموضة عن طريق:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

د- ....

٤- ترجع أهمية تقدير رقم الحموضة في الأغذية إلى:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

د- ....

هـ- ....

و- ....

٥- يعرف الـ pH على أنه ....

....

ومعادلة تحضيره هي:..

٦- يعرف المحلول المنظم على أنه ....

ويتكون من ....و.................................أو من..............................و..........................

٧- الاحتياطات الواجب مراعاتها عند تقدير الـ pH بالطرق الكهربائية هي:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

تحليل الأغذية

الرماد (المادة المعدنية) في الأغذية

الوحدة الرابعة : الرماد (المادة المعدنية) في الأغذية

الجدارة: التعرف على أهمية الرماد (المادة المعدنية) في الأغذية وطرق تقديرها.

الأهداف: أن يتعرف المتدرب على أهمية تقدير الرماد (المادة المعدنية) في الأغذية وأيضا معرفة أنواعه والخواص العامة للماء وأنواعه وكذلك طرق تقديره، أيضا معرفه قلوية الرماد وأسبابه بالإضافة إلى معرفه ميزان الحموضة والقلوية بالجسم.

مستوى الأداء المطلوب: أن يصل المتدرب إلى إتقان الجدارة بنسبة ٩٠٪.

الوقت المتوقع للتدريب: ٢ ساعتان

الوسائل المساعدة:

- بعض الكتب والمراجع.
- جهاز عرض باستخدام الحاسب.
- بعض الصور والمعلقات ووسائل الإيضاح.

متطلبات الجدارة: الإطلاع على بعض الكتب والمراجع في مجال الكيمياء الحيوية والعضوية بالإضافة إلى بعض التكليفات من مدرب المقرر بعمل بعض التقارير.

الرماد (المادة المعدنية بالأغذية) The ash (minerals) in foods

عند تعريض الأغذية أو منتجاتها إلى درجات حرارة عالية في المدى ٥٠٠- ٦٠٠°م فإنه يحدث لها بعض التغيرات يُمكن إيجازها في النقاط الآتية:

١- الماء والمواد المتطايرة Volatile compounds يحدث لها فقد بالتبخير Evaporation وذلك في صورة أبخرة Vapors.

٢- المركبات العضوية Organic matters تحترق في وجود أكسجين الهواء الجوى وتُعطي CO_2 وأكاسيد نيتروجينية Oxides of nitrogen ولكنها أيضاً تخرج مع الأيدروجين في صورة ماء.

٣- الكبريت والفوسفور المتواجد بالعينة يتحول إلى صورة الأكسيد.

٤- في حالة عدم تواجد المعادن القلوية أو معادن الأرض القلوية Alkaline earth elements بكمية كافية تفقد الأكاسيد المتكونة في (الخطوة رقم ٣) وذلك بفعل تأثير الحرارة العالية.

٥- في نهاية التعرض لدرجة الحرارة العالية فإن الجزء المعدني المتواجد في المادة الغذائية يبقى في الصور الآتية:

أ- الأكاسيد Oxides.

ب- الكبريتات Sulfate.

جـ- الفوسفات Phosphate.

د- السيليكات Silicate.

هـ- الكلوريدات Chlorides.

وذلك يعتمد على ظروف الحرق Incineration of ashing والتركيب الكيماوي للجزء المعدني للمادة الغذائية.

تركيز المعادن بالأغذية

يُمكن القول بأن الأملاح المعدنية أو الرماد Ash هو مقياس لمحتوى الجزء غير العضوي بالعينة Inorganic ويشمل أو يحتوي على ثلاثة أقسام تبعا لنسبة تركيزها (وجودها) في الأغذية وهي:

١- **عناصر تتواجد بنسب عالية** Macroelements

ومنها البوتاسيوم K- الصوديوم Na- الكالسيوم Ca- المغنيسيوم Mg.

٢- **عناصر تتواجد بنسب منخفضة** Microelements

ومنها الألمونيوم Al- الحديد Fe- النحاس Cu- المنجنيز Mn- الزنك Zn- الفلوريد Fl.

٣- **عناصر تتواجد في صورة آثار** Traceelements.

ومنها السلينيوم Se- الكوبلت Co-

صور تواجد المادة المعدنية بالأغذية

عادةً تتواجد الأملاح المعدنية داخل مكونات الغذاء في صورة ارتباط أو اتحاد كيماوي مع بعض المكونات الكيماوية الأخرى داخل المادة الغذائية، ويُمكن إيجاز هذه الصور في الآتي:

١- **في صورة إتحاد أو أملاح غير عضوية** Inorganic salts

مثل الإتحاد مع الكبريتات- الفوسفات- الكربونات- النترات.

٢- **في صورة أملاح عضوية** Organic slats

وذلك نتيجة الإتحاد مع مكونات الغذاء من الأحماض العضوية Organic acids مثل حمض اللاكتيك- حمض الماليك- الأوكساليك- الستريك.

٣- **في صورة إتحاد عضوي**

وذلك مع المركبات ذات الوزن الجزيئي المرتفع مثل البروتين- الكربوهيدرات- الدهون- الإنزيمات- الصبغات، وبعض الفيتامينات مثل B_{12} الذي يحتوى على الكوبلت.

مصادر المادة المعدنية بالأغذية

يُعتبر النبات أو الأغذية النباتية هي المصدر الأساسي لجميع العناصر المعدنية حيث يحصل النبات على احتياجاته المعدنية عن طريق التربة والأرض والتسميد أما الحيوان فيحصل على متطلباته اليومية من الأملاح المعدنية عن طريق التغذية على المصادر النباتية المختلفة وأيضاً يُمكن إضافة مخلوط المعادن Mineral mixture إلى علائق الحيوان والدواجن والأسماك في حالة عدم كفاية المصادر النباتية كمصدر للمادة المعدنية.

أما الإنسان فإنه يحصل على احتياجاته اليومية من العناصر المعدنية المختلفة من جميع أنواع الأغذية التي يستهلكها سواء كانت من المملكة النباتية أو الحيوانية بالإضافة إلى أنه في بعض الحالات الحادة والأنيميا يتم الحصول على المعادن عن طريق العلاج في صورة كبسولات أو أقراصCapsules or tablets وفى بعض الأحيان تُضاف المعادن المطلوبة إلى بعض أغذية الفئات الحساسة مثل أطفال المدارس- النساء الحوامل أو المرضات حيث إن مثل هذه الطوائف قد لا يفي محتوى الأغذية باحتياجاتهم ومقرراتهم اليومية المطلوبة وعند إضافة المعادن أو الفيتامينات أو في بعض الأحيان مخلوط منها مع بعض الأحماض الأمينية الأساسية Essential amino acids يُطلق على هذه العملية اسم تدعيم الأغذية Food Enrichment or Food Fortification. والجدول التالي يوضح محتوى بعض الأغذية من الرماد.

جدول (٤) المحتوى المعدني لبعض الأغذية الشائعة.

المادة الغذائية	٪ للرماد		المادة الغذائية	٪ للرماد	
	رطب	جاف		رطب	جاف
منتجات الحبوب			اللحوم والدواجن		
الخبز	٢,٠ - ٢,٦	٢,٦ - ٤,٧	لحم بقري	٠,٨ - ١,٠	١,٩ - ٣,٢
الدقيق	٠,٣ - ٠,٨	٠,٣٤ - ٠,٩١	السجق	٢,٠ - ٣,٦	٥,٣ - ١٠,١
البسكويت	١,٦ - ٢,٦	٢,٧ - ٤,٥	الدجاج	١,٠ - ١,٢	٣,٠ - ٤,٧
منتجات الألبان			الرومي	١,٠	٢,٤
الحليب	٠,٧	٥,٤	الفواكه والخضر		
الجبن	١,٠ - ٦,٠	٢,٠ - ١٠,٠	التفاح	٠,٣	١,٩
الآيس كريم	٠,٨	٢,١	المشمش	٠,٦	٤,١
الأسماك البحرية			البلح	١,٨	٢,٢
السالمون	١,٠	٢,٧	الموز	٠,٨	٣,٢
السردين المعلب	٢,٧ - ٣,٩	٧,٥	الزيتون	٢,٤ - ٥,٨	١٢,٠ - ٢٣,٠
سمك الكود	١,٢	٦,٩	الطماطم	٠,٦	١٠,٢
الجمبري	٢,٠	١٠,٣	البنجر	١,٧	١٧,٧
			الزيوت	٠,٠	٠,٠

من المعروف أن الكاتيونات أي العناصر الموجبة الشحنة هي التي تكون الشق القاعدي وبتفاعلها مع أيونات الأيدروكسيل OH يتكون القواعد كما المثال التالي:

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + {}^-OH$$
$$H_2O \longleftrightarrow H^+ + {}^-OH$$
$$NaOH \longrightarrow Na^+ + {}^-OH$$

أي إن الكاتيونات ومجاميع الأيدروكسيل تعرف بأنها مكونات قواعد.

أما أيونات الشق الحامضي فتشمل الكلور- الكبريت- النيتروجين- الفوسفور والكربون وغيرها ويُطلق عليها أحياناً مكونات الأحماض وعموماً فإن نسبة مكونات القواعد أكبر مكونات الأحماض في المادة الغذائية هو الذي يُحدد في النهاية رقم حموضة الغذاء pH وبسبب اختلاف الشقوق الحامضية والقاعدية للأغذية يُودي ذلك إلى اختلاف حموضة محاليل أو مستخلص الأغذية المختلفة.

$Na_2SO_4 \longrightarrow 2Na^+ + SO^-4$ 1
$H_2O \longrightarrow {}^-OH + H^+$ 2

وبالجمع

$Na_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons 2Na^+ + SO_4^{--} + H^+ + {}^-OH$

أي تواجد شحنات موجبة وسالبة في المحلول المائي للمادة الغذائية يتوقف أساساً على محتوى الغذاء من المعادن المختلفة، وعلى نفس المثال تتأين كربونات الصوديوم طبقاً للمعادلة الآتية:

$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons 2Na^+ + CO_3^{--} + H^+ + {}^-OH$

خواص الأملاح المعدنية

معظم الأملاح المعدنية خاصةً أحادية التكافؤ مثل الصوديوم والبوتاسيوم تذوب في الماء وبالتالي يفقد جزءاً كبيراً منها أثناء العمليات التحضيرية المختلفة التي تُجرى على الأغذية مثل الغسيل- النقع- السلق- الهرس ... الخ، ويتوقف مقدار أو معدل الفقد من الأملاح المعدنية على العوامل الآتية:

١- كمية الماء المستخدمة.
٢- درجة حرارة الماء.
٣- حركة أو سكون الماء (معدل أو سرعة انسياب الماء).
٤- زمن التعرض للماء.
٥- السطح النوعي للمادة الغذائية المعرض للمياه.
٦- شكل المادة الغذائية وحجم جزئياتها.

أهمية تقدير الرماد في مجال تحليل الأغذية

يُعتبر تقدير الرماد أحد التقديرات الهامة التي تُجرى في معامل مراقبة جودة الأغذية المختلفة وكذلك في مجال الأبحاث وذلك لما يلي:

١- تُستخدم في مجال منتجات الحبوب لتقدير درجة جودة الدقيق ومعرفة نسبة الاستخلاص وكذلك تحديد نوع المطحن، حيث ترفع نسبة الرماد في الدقيق الناتج من مطاحن الحجارة عن دقيق السلندرات.
٢- تستخدم في تقدير جودة بعض المنتجات مثل النشا- السكر والبكتين
٣- تُفيد في معرفة حالات الغش التي تحدث لكثير من الأغذية مثل النشا والسكر والشيكولاته حيث تغش ببودرة التلك
٤- تُستخدم في التفرقة بين الخل الطبيعي (خال من الرماد) والصناعي وكذلك تحديد نسبة الفاكهة المستخدمة في بعض المنتجات مثل العصائر والمربى.

٥- تُفيد في تقدير سلامة المادة الغذائية وخلوها من العناصر المعدنية الضارة أو السامة الناتجة من بقايا مواد الرش بالمبيدات.
٦- تُفيد في تحديد مصدر التلوث المعدني للمادة الغذائية (مواد مضافة- مياه- آلات التصنيع ... إلخ).
٧- تُفيد في تحديد الاحتياجات اليومية للطوائف المختلفة وذلك من حيث نوعية وكمية المعادن المطلوبة.
٨- تُستخدم بكثرة في إنتاج الخميرة صناعياً.
٩- تُستخدم في تحديد جودة العلائق الحيوانية وكذلك قيمتها الغذائية.
١٠- في كثير من الأغذية يتم تقدير الرماد الذائب وغير الذائب في الماء.

طرق تقدير الرماد Determination of ash

هناك طريقتان لتقدير محتوى الأغذية من الرماد هما:

١- الترميد الجاف Dry ashing

ويُستخدم هذا النوع من الترميد في حالات عديدة مثل:
١- تقدير الرماد الكلى Total ash determination
٢- تقدير الرماد الذائب في الماء Water soluble ash
٣- تقدير الرماد الذائب في الحامض Acid soluble ash
٤- تقدير قلوية الرماد Alkalinity of ash determination

الأدوات والأجهزة المطلوبة في الترميد الجاف

١- الفرن ويُطلق عليه فرن الاحتراق Muffle furnace ويمتاز بالحصول على درجات حرارة مرتفعة تصل إلى ١٠٠٠°م ولكن الدرجة المستخدمة في الترميد عادةً تتراوح بين ٥٥٠- ٦٠٠°م وهي ما يُطلق عليها Red dull temperature ويكون مبطناً من الداخل في جميع الجوانب بالطوب الحراري.
٢- البوتقة ويُطلق عليها بوتقة الترميد Ashing crucible، وهي عادةً من الصيني وتمتاز بأنها لا تتفاعل مع مكونات رماد العينة ولكن يعيبها أنها تفقد وزنها باستمرار عمليات التسخين المتكررة ولكنها شائعة في مجال الترميد وذلك لرخص سعرها وسهولة الحصول عليها.
٣- بواتق البلاتين Platinum crucible، وهي ذات قاع واسع عريض وليست عميقة مثل البواتق الصيني ولكن سعرها مرتفع جداً وهي لا تفقد وزنها بالتسخين.
٤- بواتق السيليكا Silica crucible، وهي تأتي في المرتبة الثانية بعد البواتق الصيني ولكنها قد تتفاعل مع مكونات الرماد تحت ظروف معينة كما أنها تفقد وزنها باستمرار وتكرار عمليات التسخين وهي عادةً تصلح لحوالي ٢٥ تقدير بصورة جيدة بعد ذلك يبدأ سطحها في التفاعل والتدهور. عموماً فإن

رماد الفاكهة وكذلك الأغذية الحامضية تؤدي إلى تغير سطح البواتق الصيني والسيليكا الناعم المعروف إلى خشن Rough وتُصبح سهلة الكسر.

٥- البواتق النيكل Nickel crucible، وهي تتفاعل بسرعة مع مكونات الرماد وخاصةً عند استخدام عينات غنية في الكربون حيث يتكون Nickel carbonyl وتُصبح هشة ولكن يُمكن استخدامها في التقديرات غير الدقيقة أو مجال التدريب.

٦- Vycor glass ، وهي بوتقة مصنّعة من زجاج خاص معامل بحيث تتم إزالة جميع المكونات ما عدا السيليكا وهي أفضل من البواتق الصيني أو السيليكا العادية. وهذا النوع من البواتق تتحمل الترميد حتى درجة ٩٠٠°م ومقاومة لمعظم الكيماويات والأحماض Resistant to most chemicals and acids ما عدا القواعد وبذلك لا يُمكن استخدامها مع الرماد عالي القلوية.

وبذلك تُصبح البوتقة البلاتين هي أحسن البواتق في مجال الترميد ويُوصى بها في جميع الطرق الخاصة بـ AOAC أو الطرق الرسمية Official methods باستخدامها في ترميد الحبوب ومنتجاتها- منتجات الألبان- اللحوم والأسماك ومنتجاتهما- الخضر والفاكهة ونواتجهما.

بعض الأجهزة المعاونة الأخرى

لهب بنزن للحرق الأولي (مرحلة الكربنة)- الميزان التحليلي Analytical balance- مجفف زجاجي Dissicator وكلها عادةً تتوفر في معظم معامل تحليل الأغذية أو معامل مراقبة الجودة وكذلك ورق الترشيح الخالي من الرماد Ashless filter paper.

إعداد العينة Preparation of the sample for ashing

تُوصي طرق الـ AOAC بأن تكون كمية العينة المستخدمة في الترميد الجاف تحتوى على الأقل من المادة الجافة ما يلي:

٢ جم في حالة منتجات الأسماك- الحبوب وعلائق الحيوان.

٣- ٥ جم في حالة أغذية الحبوب Cereal foods- الحليب والجبن.

٥- ١٠ جم في حالة السكر ومنتجاته واللحوم والخضر.

٢٥ جم من عصير الفاكهة الطازج أو المعلب.

هذا ويجرى التقدير على العينات المقدر فيها الرطوبة Moisture free sample أو على عينات طازجة Fresh sample وهناك بعض الملحوظات على العينة وهى:

١- العينات المرتفعة في نسبة الرطوبة مثل المشروبات يجب تجفيفها في الفرن قبل تقدير الرماد بها.

٢- الأغذية المحتوية على نسبة عالية من المواد المتطايرة Volatile compounds مثل البهارات Spices، Condiments يجب معاملتها بالحرارة حتى يتوقف تصاعد الـ Fumes من العينة.

٣- الأغذية الغنية في الدهن Rich in fat يجب الحذر عند تسخينها وذلك لتجنب الاحتراق أو الاشتعال Excessive flaming والذي يُؤدي إلى فقد وانخفاض القيم المتحصل عليها. من أمثلة ذلك السمك الغني في الدهن والعينات البحرية الأخرى المشابهة له ويجرى لها ترميد مبدئي على درجة حرارة منخفضة تسمح باحتراق الدهن دون اشتعاله Smoking off the fat without burning.

٤- الأغذية الغنية في السكر يُمكن إضافة كمية صغيرة من الفازلين أو زيت نباتي خال من الرماد يسهل ويساعد على عملية الترميد.

٥- يُمكن استخدام بضع نقط صغيرة من زيت الزيتون مع الأغذية الغنية في الكربوهيدرات لمنع الفوران أو الانتفاخ لها أثناء الترميد.

هذا ويُستخدم لهب بنزن لعملية الحرق الأولي هذه قبل مرحلة الترميد داخل الفرن (فرن الاحتراق) ولكن حالياً يُوجد لمبات الأشعة تحت الحمراء لهذا الغرض Infrared lamps وتُستخدم لـ Preliminary ashing

مدة الترميد Period of ashing

المدة غير محددة ولكن بالنسبة للحبوب وعلائق الحيوان تصل إلى ساعتين ويُوصى عادةً باستمرار الترميد حتى نصل إلى رماد ذي لون أبيض أو رمادي ووزن ثابت.

وفى نهاية الترميد يتم خروج البواتق من فرن الاحتراق بعد أن يُبرد تماماً ثم تؤخذ في المجفف الزجاجي بحذر لأن الرماد خفيف الوزن وسهل التطاير ويجب مراعاة ذلك أيضاً أثناء الوزن وبمعرفة وزن الرماد يُمكن حساب النسبة المئوية للرماد بالعينة من المعادلة الآتية:

$$\text{٪ للرماد} = \frac{\text{وزن الرماد}}{\text{وزن العينة}} \times ١٠٠$$

٢- **الترميد الرطب** Wet ashing

يجرى الترميد الرطب بغرض تقدير العناصر المعدنية الموجودة بالمادة الغذائية كلاً على حدة، ويمتاز الترميد الرطب عن الترميد الجاف في عدم فقده للعناصر المعدنية أثناء الترميد.

ويتم التقدير عن طريق وضع وزنة معلومة من المادة الغذائية في دورق هضم البروتين وتُبلل العينة بقليل من الماء المقطر ويُضاف لها ٥ مل من حمض النيتريك المركز و ٥ مل من حامض البيروكلوريك ثم تجري عملية الهضم على لهب هادئ حتى تُصبح العينة عديمة اللون (حوالي ساعتين)، بعد ذلك تُبرد العينة وتُنقل

نقلاً كمياً إلى دورق معياري سعة ٥٠ مل ثم تقدر فيها العناصر المعدنية باستخدام جهاز الامتصاص الذري Atomic absorption.

الرماد الذائب والغير ذائب Soluble and insoluble ash

هذا التقدير ذات أهمية كبيرة في مجال تحليل الأغذية ويجرى عادةً بغرض معرفة مدى إضافة بعض المعادن إلى بعض الأغذية بغرض الغش أو الحكم على الجودة وكذلك يُفيد في تفسير نتائج تحليل وتقدير الرماد في حالة الفاكهة ومنتجاتها وكذلك السكر وهو يُطلق عليه إما الرماد غير الذائب في الماء Water insoluble ash و الرماد غير الذائب في الحامض Ash insoluble in acid .

أ- تقدير الرماد غير الذائب في الماء Water insoluble ash

طريقة التقدير

١- بعد وزن الرماد الكلى Total ash أضف حوالي ٢٥ مل من الماء المقطر إلى بوتقة الترميد على الرماد الكلى الناتج.

٢- ضع زجاجة ساعة على البوتقة لمنع الفقد بسبب الغليان (الطرطشة Spattering) وسخن على اللهب إلى قرب الغليان.

٣- رشح محتويات البوتقة خلال ورق ترشيح خال من الرماد Ashless filter paper واغسل المتبقي على ورق الترشيح والبوتقة بحوالي ٥٥ مل ماء مقطر آخر (ماء ساخن).

٤- يجب ألا يزيد حجم الماء المستخدم (في الغليان والغسيل) عن ٦٠ مل وذلك حسب طريقة AOAC بالنسبة للمنتجات السكرية.

٥- ضع ورقة الترشيح وما عليها من رماد غير ذائب في الماء Water insoluble ash في بوتقة الترميد وأدخلها الفرن ثم قدر الوزن في نهاية الترميد.

٦- احسب النسبة المئوية للرماد غير الذائب في الماء وبالفرن يُمكن الحصول على الرماد الذائب في الماء:

Water soluble ash = Total ash – Water insoluble ash

ب- تقدير الرماد غير الذائب في الحامض Ash insoluble in acid

يجرى هذا التقدير لأحد مكونات الرماد في الأغذية ويُفيد في معرفة مدى إضافة بعض المواد المعدنية إلى بعض الأغذية فقد تُضاف الأتربة- الرمل المطحون- أو بودرة التلك إلى التوابل والحلويات وكذلك معرفة مدى كفاءة العمليات التكنولوجية المختلفة مثل الغسيل على بعض الأغذية التي تنمو في الأراضي الرملية والتي تكون عادةً قريبة من سطح التربة مثل الفراولة والطماطم...... إلخ، كذلك يفيد في تحديد نوع مطحن الحبوب ومطاحن الحجارة والسلندرات.

طريقة التقدير

هذه الطريقة يُمكن اتباعها مع الرماد الكلى Total ash أو مع الرماد الغير ذائب في الماء Water insoluble ash كما يلي:

١- أضف إلى الرماد المتواجد في البوتقة ٢٥ مل من حمض الهيدروكلوريك بتركيز ١٠٪ (الكثافة النوعية ١,٠٥٠).

٢- غط البوتقة بزجاجة ساعة كما سبق في تقدير الرماد الغير ذائب في الماء وسخن للغليان ولمدة ٥ دقائق على لهب هادئ.

٣- رشح خلال ورق ترشيح خال من الرماد كما سبق أيضاً واغسل بماء مقطر ساخن.

٤- أعد ورقة الترشيح إلى البوتقة (ورق الترشيح وما عليه من رماد غير ذائب في الحامض) وأجر الترميد كما سبق.

٥- في نهاية الترميد قدر وزن الرماد الغير ذائب في الحامض Ash insoluble in acid.

قلوية الرماد Alkalinity of ash

لوحظ أن رماد الأغذية يختلف من حيث تفاعله فمثلاً الرماد الناتج من الفاكهة والخضروات يُعتبر قلوي التفاعل Alkaline in reaction بينما الرماد الناتج من اللحوم وبعض الحبوب حامضي التفاعل Acid in reaction

أسباب قلوية الرماد

تم تفسير التأثير القلوي لرماد الفاكهة والخضر على أساس وجود أملاح الأحماض العضوية السائدة مثل الستريك- الطرطريك- الماليك والتي تتحول خلال عملية الترميد إلى كربونات لعناصر مثل الصوديوم- البوتاسيوم..........إلخ وهي المسئولة عن قلوية الرماد الذائب في الماء Alkalinity of water soluble ash، فمثلاً قلوية رماد العنب تم تفسيرها على أساس تواجد أملاح حمض الطرطريك مع البوتاسيوم ويُفسر التفاعل الكيماوي التالي كيفية تكوين كربونات البوتاسيوم K_2CO_3 من طرطرات البوتاسيوم خلال الترميد وهي المسئولة عن التفاعل القلوي لرماد العنب.

$$2\,KH\,(C_4\,H_4\,O_6) + 10\,O_2 \xrightarrow{\Delta H} K_2\,CO_3 + 5\,H_2O + 7\,CO_2$$

أما قلوية الرماد الغير ذائب في الماء أو بمعنى آخر قلوية الرماد الذائب في الحمض ترجع أساساً إلى تكون كربونات الكالسيوم والمغنسيوم أو الأكاسيد وذلك طبقاً لظروف ودرجة حرارة الترميد وهي ناتجة أيضاً من أملاح كلٍ من الكالسيوم والمغنسيوم مع الأحماض العضوية المتواجدة في الفاكهة.

أهمية قلوية الرماد

١- استخدمت بالنسبة لمنتجات العنب في تقدير حمض الطرطريك.

٢- تُفيد في كشف ومعرفة الغش Adulteration بالمعادن للأغذية.

٣- تُستخدم في تقدير ميزان الحموضة والقلوية للأغذية Acid/ Base balance of foods.

تعريف قلوية الرماد

هي حجم الحامض ١ عياري بالمليليتر والتي تلزم لمعادلة الرماد الناتج من ١٠٠ جم عينة. وأحياناً أخرى يتم تعريف قلوية الرماد بأنها: حجم الحمض ٠,١ ع معبراً عنه بالمليليتر والذي يلزم لمعادلة الرماد الناتج من ١ جم عينة.

وقديماً يتم التعبير عن قلوية الرماد على أساس كربونات البوتاسيوم K_2CO_3 المتواجدة في العينة من ذلك نجد أن:

1 ml of 0.1 N acid $\simeq$ 0.00691 gm (K_2CO_3)

وحديثاً ظهر مصطلح جديد للتعبير عن قلوية الرماد يُطلق عليه رقم القلوية أو Alkalinity number ويُعرف على أنه: حجم الحمض العياري (١ ع) معبراً عنه بالمليليتر والذي يلزم لمعادلة وزنة من الرماد مقدارها ١ جم.

والعلاقة الآتية تربط كلاً من رقم القلوية وقلوية الرماد مع نسبة الرماد بالعينة:

$$An = \frac{Al}{A}$$

حيث أن:

An: The alkaline number
Al: The alkalinity of ash sample
A: % of ash content in the sample

تقدير قلوية الرماد Determination of ash alkalinity

أ- **تقدير قلوية الرماد الكلى** Total ash

١- أضف للبوتقة المحتوية على الرماد حجم زيادة من حمض الأيدروكلوريك أو الكبرتيك (٠,١ عياري) وعادة الحجم المأخوذ ١٠ مل.

٢- أضف إلى المحتويات ماء مغلياً وسخن على حمام مائي ثم برد إلى درجة حرارة الغرفة وأضف نقطتين من دليل أحمر الميثايل Methyl orange indicator.

٣- عاير الزيادة من الحمض مستخدماً ٠,١ ع صودا كاوية على أساس أن القلوية هي حجم الحمض بالميلليليتر والتي تلزم لمعادلة الرماد الناتج من ١٠٠ حجم عينة

Numbers of $H^+ \simeq$ Ash of 100 gm sample

في حالة المشروبات الكحولية يُفضل استخدام دليل Methyl purple بدلاً من الـ Methyl orange .

ب- تقدير قلوية الرماد الذائب في الماء Determination of water soluble ash alkalinity

تتم إذابة الرماد الذائب في الماء كما سبق ويُرشح ويؤخذ الراشح وتُجرى معادلته بحمض الأيدروكلوريك (٠,١ عياري) باستخدام دليل Methyl orange وتحسب النتائج كما سبق في حالة قلوية الرماد الكلى عدد ملليلترات الحمض ٠,١ عياري اللازمة لمعادلة الرماد الذائب في الماء والناتج من ١٠٠ جرام عينة.

ml of $H^+ \simeq$ Ash of 100 gm sample

جـ- تقدير قلوية الرماد الغير ذائب Determination of insoluble ash alkalinity

يجري ذلك كما هو الحال في تقدير قلوية الرماد الكلى حيث يُضاف إلى وزنة معلومة من الرماد الغير ذائب في بوتقة من البلاتين حجم من حمض الأيدروكلوريك ٠,١ عياري (١٠- ١٦ مل) وتُغطى البوتقة بزجاجة ساعة وتغلى المحتويات ثم تُبرد المحتويات وتتم معادلة الزيادة من الحمض المضاف باستخدام صودا كاوية ٠,١ عياري في وجود دليل برتقالي الميثايل Methyl orange وتُحسب النتائج أيضاً كما سبق في حالة قلوية الرماد الكلى والرماد الذائب في الماء

ml of $H^+ \simeq$ Ash of 100 gm sample

ميزان الحموضة والقلوية Acid/ base balance

هو العلاقة بين محتوى المادة الغذائية من العناصر المكونة للأحماض بـ Acid forming elements مثل الفوسفور- الكبريت- الكلور إلى محتواها في العناصر المكونة للقواعد Base forming elements مثل الصوديوم- البوتاسيوم- الكالسيوم الخ.

وكمية هذه العناصر المتواجدة في وزن معين من العينة الغذائية يتم تحويلها إلى حجم (مل) إما ١ عياري من الحمض أو ١ عياري من القلوي ويمثل الفرق بين مجموع حجم الحامض ومجموع حجم القلوي ميزان الحموضة أو القلوية للعينة أي إن كان ذلك:

Acid/ Base balance= Difference between the sum of the acid value and the sum of the base values

والمشكلة في التقدير بهذه الطريقة هي الفوسفات وتغير تكافئها والتي قد يتواجد أيون الفوسفات في صورة ثلاثية مثل Orthophosphate أو صورة ثنائية مثل Pyrophosphate أو صورة أحادية مثل Metaphosphate. والجدول التالي يُوضح ميزان الحموضة/ القلوية لبعض الأغذية Acid/ Base balance of some selected foods.

جدول (٥) ميزان الحموضة والقلوية لبعض الأغذية.

المادة الغذائية	الزيادة في H^+ أو OH^- لمحلول ١ عياري/ ١٠٠ جم عينة	
	حجم الحامض بالميلليتر	حجم القلوي بالميلليتر
التفاح		٣,٧٦
الموز		٥,٥٦
البنجر		١٠,٨٦
الجزر		١٠,٨٢
الليمون		٥,٤٥
الخس		٧,٣٧
الشمام	٧,٤٧	
البسلة		٣,٣٦- ٧,٠٧
البطاطس		٥,٥- ٧,٣
البرتقال		٥,٦
الفول السوداني	٣,٩	
دقيق القمح	١١,٦١	
الأرز	٧- ٨	
البيض	١١,١	
السمك	١١,٨- ١٧,٠٧	
اللحم	١٠,٥- ١٣,٩	
الدواجن	١٧,١	
الحليب		١,٢٦- ٢,٣٧

طريقة Davidson & Leclerc **لتقدير ميزان الحموضة/ والقلوية**

ولقد ظهرت طريقة جديدة لتقدير ميزان الحموضة والقلوية في عام ١٩٣٥ للعالمين Davidson & Leclerc وهي تعتمد على المعايرة المباشرة Direct titration of ash لرماد العينة مع الأخذ في الاعتبار معامل التصحيح لكلٍ من الكبريت والكلور المفقود أثناء الاحتراق وذلك حسب الطريقة الآتية:

١- يتم ترميد العينة على درجة ٥٥٠°م في فرن الاحتراق.

٢- تتم إذابة الرماد الناتج في زيادة من حمض ٠,٤ عياري.

٣- تتم معايرة الزائد من الحمض Back titration بواسطة قلوي قوته ٠,١ عياري.

٤- يتم تقدير محتوى الكبريتات والكلوريدات في عينة أخرى مع ملاحظة العوامل التي تُساعد على فقد هذه المركبات (تُستخدم نترات الماغنسيوم لمنع فقد الكبريتات وكربونات الصوديوم لمنع فقد الكلوريدات) يجري التقدير مرتين مع إضافة تلك المواد وبدونها.

٥- الفرق بين الاختبارين يُحدد الكمية المفقودة من الكبريتات والكلوريد ويتم تحويل هذا الفقد إلى حمض عياري Normal acid value ثم يُضاف هذا الحجم الناتج إلى حجم المعايرة أو يطرح منها على حسب الحالة.

ولقد لوحظ أن قلوية الرماد ليس لها تأثير كبير على ميزان الحموضة والقلوية داخل الجسم وخاصةً في حالة الأشخاص الأصحاء وذلك راجع إلى الفعل التنظيمي للدم Buffering action of blood حيث يتم التخلص من CO_2 عن طريق الرئتين في حين الأحماض والقلويات تخرج عن طريق الكلى Kidney. أما في بعض الحالات المرضية مثل الفشل الكلوي أو الإسهال الحاد أو الجوع الشديد Starvation أو مرض السكر يُؤثر بذلك على ميزان الحموضة والقلوية داخل الجسم ولا يكون راجعاً إلى قلوية رماد الغذاء المستهلك.

يلزم استهلاك ٤٥ جم $NaHCO_3$ لرفع pH الدم ٠,٢ وحدة وكذلك

يلزم استهلاك ١٥- ٢٠ جم NH_4Cl لخفض pH الدم ٠,٢ وحدة

ولتحويل ذلك إلى أغذية حتى تنتج كمية الرماد المطلوبة للتأثير؟

يلزم للشخص استهلاك ١٨ رطل برتقال في المرة الواحدة لرفع pH أو ٤,٥ رطل لحم بقري أو ٢ رطل جمبري لخفض pH بنفس المعدل وهذا بالطبع صعب تحقيقه.

من ذلك يُمكن القول أن قلوية الرماد ليس لها تأثير يُذكر على ميزان الحموضة والقلوية داخل جسم الإنسان.

أسئلة

أجب عن الأسئلة الآتية:

١- عند تعريض الأغذية أو منتجاتها إلى درجات حرارة عالية في المدى ٥٠٠- ٦٠٠°م يحدث بها بعض التغيرات يُمكن إيجازها في:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

د- ....

هـ- ....

٢- تقسم الأملاح المعدنية تبعا لنسبة تركيزها في الأغذية إلى ثلاثة أقسام هي:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

٣- يتوقف مقدار أو معدل الفقد من الأملاح المعدنية في الأغذية على:

أ- ....

ب- ....

ج- ....

د- ....

هـ- ....

و- ....

٤- ضع علامة (√) أمام العبارات الصحيحة وعلامة (×) أمام العبارات الخاطئة.

أ- دقيق مطاحن الحجارة يحتوي على نسبة منخفضة من الرماد عن مطاحن السلندرات.

ب- يحتوي الخل الطبيعي على رماد بينما الخل الصناعي خال من الرماد.

جـ- زيادة الأملاح المعدنية في الأغذية دلالة على تلوثه ببقايا مواد الرش بالمبيدات.

د- زيادة الرماد في الأغذية دلالة على التلوث المعدني للمادة الغذائية أثناء التصنيع.

د- العينات المرتفعة في نسبة الرطوبة مثل المشروبات والمواد المتطايرة مثل البهارات يجب تجفيفها في الفرن قبل تقدير الرماد بها.

هـ- يُمكن استخدام بضع نقط صغيرة من زيت الزيتون مع الأغذية الغنية في الكربوهيدرات لمنع الفوران أو الانتفاخ لها أثناء الترميد.

٦- أكمل ما يلي:

أ- يجرى الترميد الرطب بغرض تقدير ....الموجودة بالمادة الغذائية كلاً على حدة، ويمتاز الترميد الرطب عن الترميد الجاف في عدم..

ب- يقدر الرماد الذائب والغير ذائب في الأغذية معرفة مدى إضافة بعض ....أو .... أو ....

جـ- يقدر الرماد الغير ذائب في الحامض في بعض الأغذية لمعرفة مدى إضافة بعض المواد المعدنية إلى بعض الأغذية فقد يُضاف .... إلى التوابل والحلويات وكذلك معرفة مدى كفاءة العمليات التكنولوجية المختلفة مثل ....على بعض الأغذية التي تنمو في الأراضي الرملية والتي تكون عادةً قريبة من سطح التربة مثل الفراولة والطماطم.

د- تعرف قلوية الرماد على أنها...

....

٧- ترجع أهمية قلوية الرماد في الأغذية إلى:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

الفيتامينات في الأغذية

الوحدة الخامسة : الفيتامينات في الأغذية

الجدارة: التعرف على أهمية الفيتامينات في الأغذية وطرق تقديرها.

الأهداف: أن يتعرف المتدرب على أهمية تقدير الفيتامينات في الأغذية وأنواعها والطرق العامة لتقديرها بالإضافة لطرق متخصصة لتقدير فيتامين ج وفيتامين أ.

مستوى الأداء المطلوب: أن يصل المتدرب إلى إتقان الجدارة بنسبة ٩٠٪.

الوقت المتوقع للتدريب: ٢ ساعتان

الوسائل المساعدة:

- بعض الكتب والمراجع.
- جهاز عرض باستخدام الحاسب.
- بعض الصور والمعلقات ووسائل الإيضاح.

متطلبات الجدارة: الإطلاع على بعض الكتب والمراجع في مجال الكيمياء الحيوية والعضوية بالإضافة إلى بعض التكليفات من مدرب المقرر بعمل بعض التقارير.

الفيتامينات في الأغذية Vitamins in foods

الفيتامينات عبارة عن مركبات عضوية تتواجد في الأنسجة النباتية والحيوانية بنسب بسيطة ولكنها تلعب دورا كبيرا في نمو الكائن الحي وتلعب دورا كبيرا في التفاعلات البيولوجية المختلفة حيث إن نقصها في الغذاء يُؤدى إلى ظهور أعراض مرضية معينة حسب كل فيتامين.

تقسيم الفيتامينات Classification of vitamins

تُقسّم الفيتامينات عموماً من حيث قابليتها للذوبان إلى قسمين هما:

أ- فيتامينات ذائبة في الماء Water soluble vitamins

ومنها فيتامين C ومجموعة B-complex وتمتاز هذه المجموعة بأنها لا تُخزّن داخل الجسم حيث يأخذ الجسم ما يحتاجه منها ويُخرج الزائد عن طريق البول ولذلك فإنها لا يُسبب أي مشاكل عند استهلاكها بكميات كبيرة.

ب- فيتامينات ذائبة في الدهون Fat soluble vitamins

ومنها فيتامين A, D, E, K وكذلك بعض المواد المولدة لفيتامين A مثل صبغة الكاروتين، والزيادة من هذه الفيتامينات عن حاجة الجسم يصعب التخلص منها ولذلك قد يُسبب في بعض الأحيان مشاكل صحية عند استخدامها أو استهلاكها بكميات زائدة عن الحاجة.

أهمية تقدير الفيتامينات في الأغذية

ترجع أهمية تقدير الفيتامينات في الأغذية إلى:

١- معرفة محتوى الأغذية من الفيتامينات المختلفة.

٢- تأثير التصنيع والمعاملات التصنيعية على المحتوى الفيتاميني للأغذية.

٣- معرفة الاحتياجات اليومية من الفيتامينات للأشخاص والتي يُمكن الحصول عليها من الوجبات الغذائية المقدمة له.

٤- يُمكن معرفة كمية الفيتامينات القابلة للاستفادة أو التمثيل داخل الجسم.

٥- عن طريق تقدير الفيتامينات يُمكن تقييم الأغذية وبالتالي سعرها.

ويُعبر عن محتوى الفيتامينات على أساس مليجرامات أو ميكروجرامات أو الوحدة الدولية International Unit ، وتختلف الاحتياجات اليومية من الفيتامين حسب العمر والجنس وحالة الحمل والرضاعة في الأنثى.
تُعتبر الفيتامينات مركبات حساسة جداً للضوء والهواء والحرارة لذلك عند استخلاص الفيتامينات من الأغذية وتقديرها كمياً يجب مراعاة عدم تعرضها لمثل هذه العوامل حتى يكون التقدير سليماً.

الطرق العامة لتقدير الفيتامينات Determination methods of vitamins

هناك عدة طرق تُستخدم في تقدير الفيتامينات وهى:

أولاً: الطرق الحيوية Bioassay methods (Biological assays)

وتعتمد هذه الطرق أساساً على ظاهرتين هما:

١- ظاهرة الاستجابة في صورة النمو العام وذلك في صورة الزيادة في الوزن نتيجة لاستهلاك الفيتامين ، وتُستخدم في تقدير بعض الفيتامينات مثل A ، C.

٢- ظاهرة الاستجابة في علاج بعض أعراض النقص المتولدة عن غياب الفيتامينات، حيث تُقاس كمية الفيتامين على أساس مدى الاستجابة لاختفاء مرض معين ينتج عن نقص الفيتامين المراد تقديره مثل التكلس في الطيور الذي ينتج عن نقص فيتامين D.

وفى هذه الطريقة يتم تقدير العليقة للحيوانات حتى يبدأ ظهور أعراض نقص الفيتامين ومن المعلوم أن هذه العليقة تحتوي على جميع عناصر النمو ما عدا الفيتامين المراد تقديره ، وبعد ذلك تُقسم هذه الحيوانات إلى مجموعتين، المجموعة الأولى تُغذى على مستخلص العينة أو المادة الغذائية المراد تقدير الفيتامين بها والمجموعة الثانية تُغذى على عليقة تحتوي على كميات متزايدة من الفيتامين النقي وتُعتبر المجموعة الثانية أساسا لرسم المنحنى القياسي، حيث يتم رسم العلاقة ما بين الزيادة في الوزن (أو الزيادة في نسبة الرماد في حالة فيتامين D) مع نسبة الفيتامين النقي ومن هذا المنحنى القياسي يُمكن معرفة تركيز الفيتامين في العينة.

ومن مميزات هذه الطريقة أنها دقيقة في النتائج المتحصل عليها كما أنها تُعطى مؤشرا على كمية الفيتامين القابل للاستفادة بواسطة الحيوان، إلا أن من عيوبها صعوبة الحصول على الحيوانات وطول الوقت اللازم للتجربة حيث تأخذ حوالي ٢٨ يوماً بالإضافة إلى احتمال موت الحيوانات أثناء إجراء التجربة.

ثانياً: الطرق الميكروبيولوجية Microbiological methods

وهى تُشبه الطرق السابقة ولكن يُستخدم فيها ميكروب *Lactobacillus arabinosus* بدلاً من الحيوانات وهذا الميكروب يخمر السكر وينتج حامض اللاكتيك وفيها ينمى الميكروب على بيئة أساسية تحتوى على جميع العناصر المطلوبة للنمو في أنابيب اختبار وتُضاف إلى بعضها مستخلصات المادة المراد تقدير الفيتامين فيها وفى البعض الآخر كميات متزايدة من الفيتامين النقي ثم تُجرى مقارنة نمو البكتريا في الأنابيب المختلفة ويُقاس النمو بإحدى الطرق الآتية:

١- زيادة حامض اللاكتيك دليل على زيادة الميتابولزم الناتج عن زيادة النمو وحامض اللاكتيك ناتج من تخمر الجلوكوز بواسطة البكتريا منتجاً حامض اللاكتيك الذي يُمكن تنقيطه بواسطة قلوي معلوم العيارية ومن المنحنى القياسي بين كمية الفيتامين النقي وحجم القلوي المستخدم في المعايرة يُمكن معرفة تركيز الفيتامين في العينة.

٢- بزيادة حمض اللاكتيك يتغير رقم الحموضة بالنقصان تجاه الوسط الحامضي وعليه يُستخدم تقدير رقم حموضة البيئة والتغير فيه مع الكميات المتزايدة من الفيتامين النقي كدليل على معرفة تركيز الفيتامين في العينة.

٣- يُمكن معرفة النمو وتقديره عن طريق تقدير العكارة الناتجة في البيئة حيث تزداد العكارة بزيادة النمو.

وتمتاز هذه الطرق عن السابقة بما يلي:

أ- سرعة إجراء الاختبار.

ب- إمكانية إعادة الاختبار أكثر من مرة.

جـ- سهولة الحصول على الكائن الحي ورخص التكاليف.

ثالثاً: الطرق الطبيعية Physical methods

وفيها تُستغل إحدى الخواص الطبيعية للفيتامين ويُقدر عن طريق تقدير هذه الخاصية مثلاً خاصية امتصاص الضوء في مجال الأشعة فوق البنفسجية لفيتامين A والبيرودكسين حيث وجد أن أقصى امتصاص ضوئي لهما ما بين ٣٢٥- ٣٢٨ مليمكرون، أما الريبوفلافين وهو من مجموعة B المركبة ذو لون أصفر مخضر فيمتص الضوء في المنطقة المرئية على طول موجي ٤٥٠ مليمكرون.

وقد تُستخدم خاصية الوميض الفلوري (الفلورسنتي) Fluorescence لبعض الفيتامينات كأساس للتقدير، وظاهرة الفلورسنت ترجع أساساً إلى احتواء المركب على بعض المجاميع غير الثابتة أو التركيب الحلقي حيث تكون هذه المركبات في وضع غير مستقر وبالتالي تفقد بعض الطاقة من إلكتروناتها أو تخرج في صورة وميض فلوري، وأحياناً قد يتم تحويل بعض الفيتامينات عن طريق بعض التفاعلات الكيماوية إلى مركبات جديدة يكون من خاصيتها إعطاء الوميض الفلوري، وفى هذه الحالة يتم قياس الكثافة الضوئية أو شدة الوميض الفلوري لتركيزات مختلفة من الفيتامين النقي وبالتالي نحصل على منحنى قياسي وبمعرفة الكثافة الضوئية للعينة والرجوع إلى المنحنى القياسي يُمكن معرفة تركيز الفيتامين.

رابعاً: الطرق الفسيولوجية Physiological methods

تُعتبر طرق حديثة نوعاً ما في تقدير الفيتامينات وهي تعتمد على تقدير مدى الاستفادة Availability من مصدر الفيتامين وهي عادةً تُستخدم مع الفيتامينات الذائبة في الماء حيث يتم قياس المفروز منه مع البول كيماوياً وذلك بإعطاء الفيتامين المراد تقديره في حالة نقية والمواد الغذائية المراد تقدير الفيتامين فيها عن طريق الفم.

ويجب أن تُجرى التجربة على أشخاص أصحّاء أو في حالة غذائية جيدة لأنه إذا كان الفرد يُعاني من نقص التغذية فإن كمية الفيتامين المفروزة في البول تكون أقل حيث يحتفظ الجسم بجزء منها لتعويض النقص الذي يُعانيه أما في حالة الأشخاص الأصحّاء وذوي التغذية المتوازنة فإن كمية الفيتامين المفروزة في البول عادةً ما تكون كبيرة.

خامساً: الطرق الكيماوية Chemical methods

وتُعتبر هذه الطرق الآن أكثر شيوعاً لتقدير عدد كبير من الفيتامينات وخاصةً بعد أن تم معرفة التركيب الكيماوي والخواص الكيماوية الهامة لمعظم الفيتامينات وهذه الطرق تعتمد أساساً على استخدام التفاعلات النوعية المتخصصة لكل فيتامين مثل:

١- تكون لون مميز ثابت للفيتامين مع بعض المركبات الكيماوية وعلى أساس شدة اللون يُمكن قياسه في الأجهزة اللونية وبالتالي معرفة تركيز الفيتامين مثل فيتامين A.

٢- المعايرة بواسطة محاليل مؤكسدة مثل عند تقدير فيتامين C حيث يُستخدم صبغة 2, 6 Dichlorophenol- endophenol.

٣- تكوين مركب جديد عن طريق بعض التفاعلات الكيماوية ويكون لهذا المركب الداخل فيه الفيتامين المراد تقديره خاصية الوميض الفلوري Fluorescence مثل فيتامين ب١ الذي تتم أكسدته في وسط قلوي بواسطة حديدي سياتور البوتاسيوم وفيها يتحول الفيتامين إلى مركب الثيوكروم Thiochrome وهو له خاصية الوميض الفلوري في المنطقة فوق البنفسجية.

الاعتبارات الواجب مراعاتها للحصول على نتائج دقيقة عند تقدير الفيتامينات

يوجد العديد من الاحتياطات من الواجب أخذها في الاعتبار عند تقدير الفيتامينات هي:

١- العناية في تحضير المستخلصات من العينات فقد يستلزم ذلك إجراء الاستخلاص في جو مظلم لحماية الفيتامينات من الأكسدة في وجود الضوء أو إجراء الاستخلاص على حرارة منخفضة إذا كان الفيتامين حساساً للحرارة أو في وجود غاز خامل وذلك تلافياً لوجود أكسجين الهواء الجوى.

٢- التأكد من خلو المستخلصات من المواد الغريبة التي قد تتداخل في التقدير وتُؤثر على حساسية الاختبار.

٣- ينصح بإجراء الاختبار بأقصى سرعة بعد الحصول على المستخلص وذلك لمنع الأكسدة بواسطة الإنزيمات أو قد يحفظ المستخلص على حرارة الثلاجة إذا ما تأخر التقدير.

٤- يُنصح دائماً بإجراء تجربة صفرية Blank.

٥- يُنصح عادةً بإجراء الاختبار بأكثر من طريقة ومقارنة النتائج.

فيتامين ج في الأغذية Vitamin C in foods

يُعتبر نقص فيتامين C في الوجبات الغذائية سبباً لمرض الإسقربوط وتقيّح اللثة وحدوث نزف دموي، ويُسمى فيتامين C بحامض الأسكوربيك وحموضته لا ترجع إلى وجود مجموعة كربوكسيل ولكن ترجع إلى وجود التركيب الإينولي به، ويتواجد في كثير في الخضر والفاكهة مثل البقدونس والجرجير والطماطم والبطاطس والخس وكذلك في الموالح والجوافة والتفاح.

الخواص الطبيعية والكيماوية لفيتامين ج (حامض الأسكوربيك)

١- سريع الذوبان في الماء وغير قابل للذوبان في المذيبات العضوية مثل الكلوروفورم والبنزين.

٢- بلوراته ذات لون أبيض.

٣- نقطة انصهاره ١٩٢°م ووزنه الجزيئي ١٧٦.

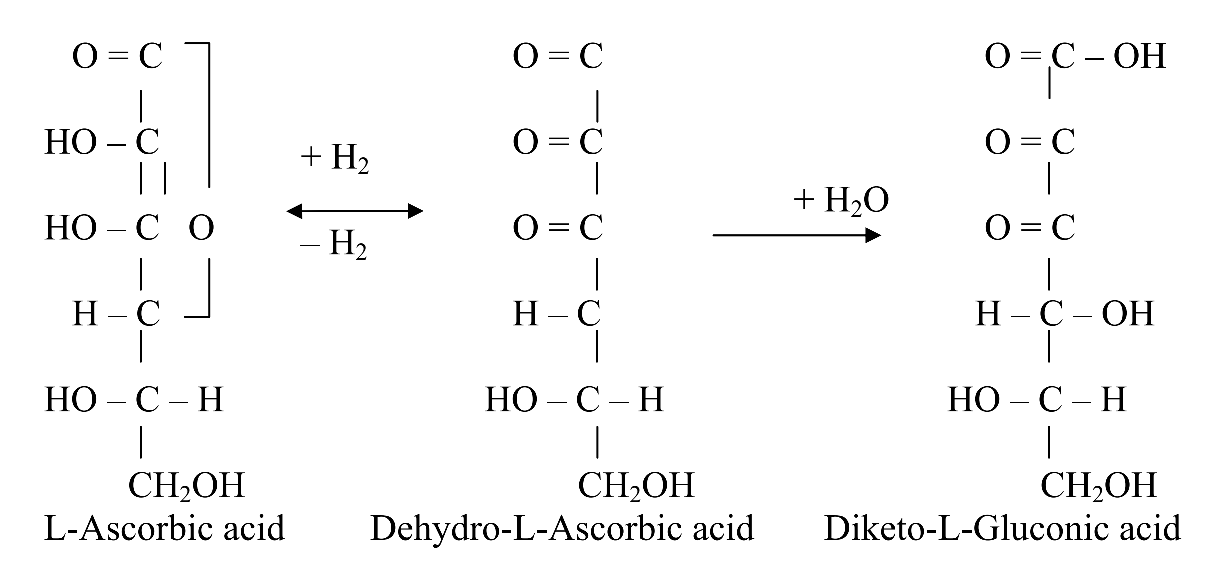
٤- له ثابتا تأين هما $PK_2 = 11.6$ و $PK_1 = 4.2$.

٥- له أقصى امتصاص ضوئي للأشعة عند ٢٦٥ مليمكرون في الماء.

٦- سريع الأكسدة في الوسط القلوي والمتعادل ويشجع ذلك وجود الضوء والمعادن الثقيلة خاصةً النحاس والحرارة.

٧- يُوجد في صورتين هما Dehydroascorbic acid، L-Ascorbic وهناك حالة توازن بين هاتين الصورتين (المؤكسدة والمختزلة)، وهي تتوقف على نوع النسيج وعوامل فسيولوجية أخرى وإن كانت الصورة الفعالة هي L-Ascorbic.

وعند ذوبان حامض الأسكوربيك في الماء فإن ذرة الأيدروجين الموجودة في التركيب الكيماوي على ذرة الكربون رقم ٣ تتحلل أو تتأين أولاً معطيةً بذلك رقم حموضة (pH) مقداره ثلاثة وبالتالي تُعطي الطعم الحامضي لهذا الحامض حيث إن الحموضة لا ترجع هنا إلى وجود مجموعة كربوكسيل. أما في الوسط القلوي فإن ذرة الأيدروجين الموجودة على ذرة الكربون رقم اثنين تتأين ويُمكن أن يحل محلها أي معدن، ونتيجة لهذا التركيب الإينولي في حامض الأسكوربيك نجد أنه أصبح مادة سهلة الأكسدة وبذلك فهو يُعتبر عاملاً مختزلاً قوياً ونتيجة لهذه التفاعلات فإنه يتواجد في أكثر من صورة هي:



مميزات التركيب الإينولي لحامض الأسكوربيك

١- ذرتا الأيدروجين الموجدتان على ذرتي الكربون ٢، ٣ قابلتان للأكسدة وبذلك يُعتبر هذا المركب عامل مختزل.

٢- عند معاملة حامض الأسكوربيك بواسطة عامل مؤكسد قوي فإنه يفقد ذرتي أيدروجين من التركيب الإينولي معطياً بذلك حامض الأسكوربيك اللاهيدروجيني.

٣- عند معاملة المركب الأخير بواسطة مادة مختزلة مثل كبريتيد الأيدروجين فإن كل جزيء من حامض الأسكوربيك يأخذ ٢ ذرتا هيدروجين مكوناً حامض الأسكوربيك المختزل.

٤- يُعتبر حامض الأسكوربيك حامضاً ثنائي الأيدروجين وتتأين ذرتا الأيدروجين على ذرتي الكربون رقم ٣ أولاً ثم يليها الموجودة على ذرة الكربون رقم ٢ وبالتالي يُعطي الطعم الحامض بالرغم من عدم وجود المجموعة الكربوكسيلية.

طرق تقدير فيتامين ج

تبنى معظم الطرق الكيماوية على المقدرة الاختزالية لحامض الأسكوربيك وفيما يلي أهم الطرق المستخدمة:

١- **التقدير بواسطة المعايرة بصبغة** 2, 6 dichlorophenol endophenol

تعتمد هذه الطريقة على أن الصبغة لونها أزرق في الوسط القلوي وذات لون Pink في الوسط الحامضي، وهي تختزل بواسطة حامض الأسكوربيك إلى الصورة العديمة اللون Leuco form ويستعمل محلول مخفف من الصبغة لمعادلة حامض الأسكوربيك الموجود في المستخلص الحامضي للمادة الغذائية،

ويُعرف انتهاء التفاعل عند ظهور اللون الـ Pink الذي يستمر لمدة ١٥ ثانية عند إضافة نقطة من محلول الصبغة ويُمكن توضيح ذلك من التفاعل التالي:

O=C
HO-C
HO-C O
H-C
H-C-OH
CH_2OH

O
Cl Cl
N
OH

→

O=C
O =C
O =C O
H-C
H-C-OH
CH_2OH

+

OH
Cl Cl
NH
OH

L. Ascorbic (Reduced form) | 2, 6 DCPI (oxidized form) (Blue color) | Dehydro ascorbic acid (Oxidized form) | 2, 6 DCPI reduced form (Purple color)

٢- طريقة الأندوفينول الفوتومترية:

وأساس هذه الطريقة قياس الكثافة الضوئية لمحلول الصبغة 2, 6 dichlorophenol-endophenol قبل وبعد إضافة حامض الأسكوربيك وانخفاض الكثافة الضوئية لمحلول الصبغة نتيجة إضافة حامض الأسكوربيك، ممكن استخدامه في تقدير كمية الحامض الموجودة.

يجرى التفاعل في هذه الطريقة على رقم pH ٣- ٤ حيث يكون مدى استجابة الصبغة أسرع على هذا الوسط، وفى حالة انخفاض رقم الـ pH عن الرقم السابق نجد أن الصبغة لونها يضعف أو يقل، أما في حالة ارتفاع رقم الـ pH عن ٤ نجد أن المواد المختزلة لحامض الأسكوربيك تُصبح أكثر تأثراً، أو للوصول إلى الحالة المرغوبة في التفاعل تُضاف خلات صوديوم إلى محلول الصبغة لكي تنظم المخلوطين (حامض الميتافوسفوريك والصبغة) حيث يصل رقم الـ pH إلى حوالي ٣,٥.

٣- طريقة الداي نيتروفينايل هيدرازين Di-nitrophenylhydrazine

وأساس هذه الطريقة هو أكسدة حامض الأسكوربيك بالعوامل المؤكسدة الهادئة إلى حامض Dehydro ascorbic الذي يتأكسد ذاتياً إلى حامض Diketogluconic وبالمعاملة بالمركب الآتي 2, 4 dinitrophenylhydrazine يُعطى كلاً من Dehydro ascorbic acid و Diketogluconic acid والمركب 2,4 dinitrophenylhydrazine يتصل فيه جزيئان من الهيدرازين على كل من ذرة الكربون

رقم ٢ وذرة الكربون رقم ٣ وعند معاملة المشتق بواسطة حامض الكبريتيك ٨٥٪ يحدث للمشتق الهيدرازون تعديلات أو ترتيبات جزئياً Molecular rearrangement ويتكون ناتج ثابت Highly stable ذو لون بني محمر Reddish brown والذي يمتص الضوء بأعلى ذروة عند ٥٠٠- ٥٥٠ ملليمكرون ويُمكن قياس اللون المتحصل عليه بواسطة جهاز تقدير الألوان ومنه يُمكن حساب التركيز بالمقارنة بالمنحنى القياسي.

٤- طريقة المعايرة باليود

تُستخدم في حالة تقدير الفيتامين النقي وفى المستحضرات الطبية وكذلك في عصير الفاكهة، الطماطم وهي طريقة سهلة وسريعة للتفرقة بين العصير الطبيعي والصناعي وذلك بالمعايرة مع محلول عياري لليود وقد ثبت أن هذه الطريقة لا تصلح في تقدير الفيتامين في المنتجات الطبيعية لأنها تحتوى على مواد ملونة تتداخل في تقدير نقطة انتهاء المعايرة.

وتُجرى معايرة الفيتامين في محلول حامضي لمنع أكسدة الفيتامين بالهواء التي تحدث بسهولة في الوسط القاعدي كما أن الوسط الحامضي عامل مهم في منع تأكسد بعض المواد مثل أملاح الحديدوز والجلوتاثيون بواسطة اليود والتي تحدث عادةً في وسط متعادل أو قلوي ومما يعمل على تلافي هذه الأكسدة أن يجرى التنقيط بسرعة حيث إن هذه المركبات تتأكسد بواسطة اليود ولكن بسرعة بطيئة.

٤- تقدير فيتامين C بواسطة Folin-Ciocalteu Reagent

وتعتمد هذه الطريقة أساساً على تفاعل حامض الأسكوربيك مع محلول فولين Folin ونتيجة لهذا التفاعل يتكون لون أزرق له أقصى امتصاص ضوئي عند طول موجي ٧٦٠ ملليميكرون وعن طريق المنحنى القياسي يُمكن معرفة تركيز فيتامين C. ومن أهم مميزات هذه الطريقة أنها تُستخدم مع التركيزات المنخفضة جداً من الفيتامين (٥ ميكروجرام)، كذلك دقيقة جداً بالنسبة للطرق السابقة ، لا يتأثر التقدير بها بالعوامل المختزلة الموجودة في الغذاء مثل الجلوكوز، اليوريا، الأدنين ...... إلخ حيث يتم ترسيبها بواسطة حامض Trichloroacetic acid، كما أنها تُقدر الصور المختلفة لحامض الأسكوربيك وهي L-Ascorbic acid و Dehydro-L-Ascorbic.

فيتامين أ Vitamin A

يتواجد في المصادر الحيوانية مثل الزبد والبيض واللبن والأسماك في صورة الفيتامين نفسه أما المصادر النباتية فإنه يتواجد في صورة مولدات الفيتامين ومن أمثلتها مركبات الكاروتين أو ما يُطلق عليها Carotenoids وهي مجموعة عديدة من المركبات منها:

١- صبغة β-carotein

٢- صبغة α-carotein .
٣- صبغة γ-carotein .
٤- مشتقات كاروتينية أخرى ثانوية .

وهذه المشتقات أو المولدات تُعطي نفس التأثير الفسيولوجي للفيتامينات داخل الجسم.

خواص وصفات فيتامين أ

١- يذوب في مذيبات الدهون مثل الكلوروفورم- البنزين- الأثير البترولي ويذوب بصعوبة في الكحول.
٢- حساس لفعل الضوء ويتأكسد بسرعة في وجوده.
٣- لا يتأثر كثيراً بالحرارة خاصةً في غياب الأكسجين
٤- له λ_{max} تختلف حسب نوع المذيب المستخدم في الاستخلاص

تقدير فيتامين أ Determination of vitamin A

هناك طريقة ثالث كلوريد الأنتيمون (نت كل٣) حيث يتفاعل مع الكاروتين وفيتامين أ ليُعطي لوناً أزرق له شدة امتصاص قصوى عند طول موجة مقداره ٦٢٠ مليمكرون. وأساس هذه الطريقة هو تقدير الكاروتين بمفرده في تجربة منفصلة ثم تقدير الفيتامين والكاروتين ثم تُطرح كمية الكاروتين لنحصل بذلك على كمية الفيتامين نفسه.

صعوبة الطريقة

ترجع صعوبة تقدير فيتامين أ بطريقة ثالث كلوريد الأنتيمون إلى:

١- حدوث زوال سريع للون الأزرق لذلك يجب تكرار التجربة عدة مرات لتحديد أنسب وقت لأخذ القراءة (٣ – ٥ دقائق).
٢- يُعتبر ثالث كلوريد الأنتيمون مادة سريعة الاشتعال لذلك يجب الحذر عند استخدامه كذلك في تداوله.
٣- يُعتبر ثالث كلوريد الأنتيمون حساساً جداً لآثار الماء ووجودها يُسبب تغيرات سريعة في اللون.
٤- وجود بعض المواد مثل الأستيرولات يعوق ظهور اللون حيث تُعطي الأستيرولات مع ثالث كلوريد الأنتيمون لوناً أحمر أما الكاروتين فإنه يُعطي لوناً أزرق ثابت.

خطوات تقدير فيتامين أ

يتم تقدير فيتامين أ في عدة خطوات هي:

١- **مرحلة التصبن** Saponification stage

الغرض منها هو إجراء تصبن للمواد الدهنية وانفراد الفيتامين في الجزء غير المتصبن وتتم بواسطة إضافة بوتاسا كاوية كحولية على العينة في دورق مخروطي ويتم التصبن لمدة ٢٥ دقيقة على حمام مائي يغلي مع استخدام مكثف هوائي عاكس.

٢- **مرحلة الاستخلاص** Extraction of vitamin

وفيها يتم الاستخلاص باستعمال قمح فصل ويُستخدم الأثير كوسط للاستخلاص وتُجرى عدة مرات ويُعاد غسيل المستخلص الأثيري عدة مرات بالقلوي المخفف وذلك للتخلص من أي آثار صابون تكون لا زالت باقية ويجب التخلص من آثار القلوي.

٣- **التخلص من المذيب** Removal of solvent

ويتم التخلص من الأثير على حمام مائي ويجب أن يتم بسرعة وبعد ذلك تتم إذابة الراسب في الكلوروفورم لمنع أكسدته بالهواء.

٤- **التقدير** Determination of vitamin

يتم التقدير للكاروتين في جزء من الراسب المذيب في الكلوروفورم وذلك بواسطة الكروماتوجرافي Chromatography أما الجزء الثاني فيتم تقدير فيتامين أ فيه وبالطرح يُمكن الحصول على كمية الفيتامين داخل العينة (وذلك بواسطة التفاعل مع ثالث كلوريد الأنتيمون).

أسئلة

أجب عن الأسئلة الآتية:

١- تُقسّم الفيتامينات عموماً من حيث قابليتها للذوبان إلى:

أ- ....

ب- ....

٢- ترجع أهمية تقدير الفيتامينات في الأغذية إلى:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

د- ....

هـ- ....

٣- عدد الطرق العامة لتقدير الفيتامينات في الأغذية

أ- ....ب- ....

جـ- ....د- ....

٤- تعتمد الطرق الحيوية لتقدير الفيتامينات أساساً على ظاهرتي:

أ- ....

ب- ....

٥- تتميز الطرق الحيوية لتقدير الفيتامينات بـ ....إلا أن عيوبها ترجع إلى..و..

٦- ترجع أفضلية استخدام الطرق الميكروبية عن الطرق الحيوية لتقدير الفيتامينات إلى:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

٧- تعتمد الطرق الكيماوية لتقدير الفيتامينات على استخدام التفاعلات النوعية المتخصصة لكل فيتامين مثل:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

٨- ما هي الاعتبارات الواجب مراعاتها للحصول على نتائج دقيقة عند تقدير الفيتامينات

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

د- ....

هـ- ....

و- ....

٩- مميزات التركيب الإينولي لحامض الأسكوربيك هي:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

د- ....

١٠- عدد الطرق المستخدمة لتقدير حامض الأسكوربيك في الأغذية

أ- ....ب- ....

جـ- ....د- ....

١١- ترجع صعوبة تقدير فيتامين أ بطريقة ثالث كلوريد الأنتيمون إلى:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

د- ....

١٢- بالمعادلات فقط وضح تفاعل صبغة 2,6-Dichlorophenolendophenol مع حامض الأسكوربيك

تحليل الأغذية

الصبغات في الأغذية

الوحدة السادسة : الصبغات في الأغذية

الجدارة: التعرف على أهمية الصبغات في الأغذية وطرق تقديرها.

الأهداف: أن يتعرف المتدرب على أهمية تقدير الصبغات في الأغذية وأنواع الصبغات النباتية وطريقة تقدير صبغة البيتا كاروتين كذلك معرفه خواصها الكيماوية.

مستوى الأداء المطلوب: أن يصل المتدرب إلى إتقان الجدارة بنسبة ٩٠٪.

الوقت المتوقع للتدريب: ٢ ساعتان

الوسائل المساعدة:

- بعض الكتب والمراجع.
- جهاز عرض باستخدام الحاسب.
- بعض الصور والمعلقات ووسائل الإيضاح.

متطلبات الجدارة: الإطلاع على بعض الكتب والمراجع في مجال الكيمياء الحيوية والعضوية بالإضافة إلى بعض التكليفات من مدرب المقرر بعمل بعض التقارير.

الصبغات في الأغذية Pigments in foods

الصبغات والمواد الملونة الموجودة طبيعياً في الأغذية تُوجد منتشرة في البلاستيدات وهي عبارة عن أجسام تتواجد منتشرة في برتوبلازم الخلايا فمثلاً يتواجد الكلوروفيل في الكلوروبلاستيدات والتي يُمكن رؤيتها بوضوح بجوار جدر الخلايا بواسطة الميكروسكوب وهو عبارة عن أجسام لامعة تحتوى على صبغات الكلوروفيل الخضراء، وقد تُوجد الصبغة على هيئة بلورات في داخل البروتوبلازم كما هو الحال في صبغة الكاروتين في الجزر، وصبغة اللايكوبين في الطماطم وتوجد في صورة حمراء اللون كذلك فإن الصبغات القابلة للذوبان في الماء تُوجد ذائبة داخل الفجوة العصارية للخلية ولا تنتشر في كل الخلية.

أهمية دراسة اللون والصبغات الطبيعة في الأغذية

ترجع أهمية دراسة اللون والصبغات في الأغذية إلى ما يلي:

١- اللون معيار هام من معايير الجودة خاصة في تسويق المواد الغذائية، حيث له علاقة بأفضلية المستهلك لها بالرغم من أن اللون أو عدمه ليس من الضرورة أن يعكس القيمة الغذائية لتلك المنتجات.

٢- اللون قد يتخذ كمقياس لتدريج المواد الغذائية حيث يرتبط بدرجة النضج (توحيد ثابت للمواد الغذائية ذات لون واحد).

٣- يمكن الحكم من خلال اللون على درجة أو مرحلة معينة من النضج خاصة للفاكهة مثل اللون الأخضر في المشمش أو في الخضروات كما في الفواكه.

٤- لون الدقيق يمكن أن يستخدم كمقياس في تقدير درجة الاستخلاص حيث كلما ارتفعت نسبة الاستخلاص كلما كان لون الدقيق غامقا.

٥- تغير اللون ممكن أن يكون مقياسا لانتهاء التصنيع مثل تخليل الخيار.

٦- التغير في اللون يمكن اعتباره كدلالة لحدوث فساد كتغير لون اللحم أو علامة على حدوث تحلل في القوام مثل تغير خياشيم السمك.

الصبغات الموجودة في الخضر والفاكهة

تُوجد عدة أقسام من هذه الصبغات منتشرة في الخضر والفاكهة وهي ما يلي:

١- الكاروتينويدات Carotenoides

٢- الكلوروفيلات Chlorophylls

٣- الأنثوزانتين Anthoxanthins

٤- الأنثوسيانين Anthocyanins

وستُوجه الدراسة إلى تركيب وخواص وطرق تقدير الكاروتين وهو يتبع القسم الأول Carotenoids.

صبغة الكاروتين Carotene pigment

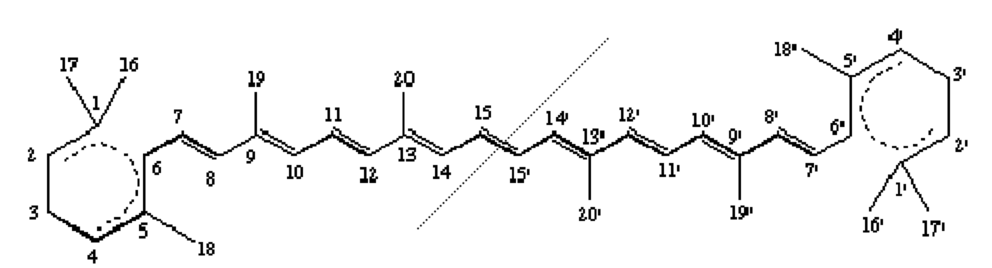
وهو أحد أفراد القسم الأول وهو عبارة عن مخلوط من ٣ مركبات أو مشابهات هي α-β-γ- Carotene ورمز الكاروتين هو $C_{40}H_{56}$.

ويُوجد الكاروتين بكثرة في الخضر والفاكهة وبعض الأغذية الحيوانية مثل البيض واللبن والزبد وهو عبارة عن صبغة طبيعية تذوب في الدهن وغير ذائبة في الماء ولونها يتراوح بين الأصفر أو البرتقالي أو الأحمر البرتقالي وتُوجد هذه الصبغة في المادة الدهنية مع الكلوروفيل ولون الكلوروفيل الأخضر بنفس لون صبغة الكاروتين الأصفر المائل إلى الأحمر وذلك في حالة الفواكه غير الناضجة ويظهر لون الكاروتين في الأوراق الحديثة أو المحتوية على كلوروفيل بنسبة بسيطة بوضوح ويرجع اللون الأخضر المصفر البراق للأوراق لوجود الكاروتين ونسبة بسيطة من الكلوروفيل ويُوجد الكاروتين بكثرة في كل من الفاكهة والخضر (المشمش- المانجو- الخوخ- البرتقال الأصفر- الجزر- الطماطم الورد والبطاطا)، وعندما تُستهلك هذه المواد الغذائية بواسطة الإنسان أو الحيوان فإنها تتركز في الدهن وبذلك فهي تُوجد في الدم- اللبن- صفار البيض والدهن المخزن.

التركيب الكيماوي للكاروتين

يتركب جزيء الكاروتين من ٤٠ ذرة كربون وتُوجد في سلسلة هيدروكربونية طويلة تحتوى على روابط مزدوجة متبادلة مع بعضها وذلك يُعطي عدم التشبع لهذه السلسلة وتنتهي بوجود حلقة بنزين في إحدى نهايتيها أو حلقة في كل طرف وتكون هذه الحلقة مفتوحة أو مغلقة وذلك يُعطي الفروق بين مركبات الكاروتين المختلفة، وبعض هذه الجزيئات قد يكون متماثلاً في التركيب وهذا معناه إذا قسم الجزيء إلى نصفين فإن النصف اليساري يكون صورة في المرآة للنصف الأيمن كما هو الحال في β-Carotene and lycopene.

β-Carotene.



Lycopene

ويُلاحظ مما سبق ما يلي:

١- تماثل مجاميع CH_3– على السلسلة الأيونية على الذرات أرقام ٩ و١٣ في كلٍ من الكاروتين والليكوبين.

٢- تماثل الجزيء في الحالتين وذلك عند ذرة الكربون رقم ١٥.

٣- الاختلاف يرجع إلى الحلقة المفتوحة في جزيء الليكوبين ولكنها مغلقة في حالة الكاروتين، وهذا يُؤدي إلى اختلاف في لون كلٍ من الصنفين.

α-Carotene

γ-Carotene

ويُلاحظ مما سبق ما يلي:

١- أن الاختلاف بين كل من γ-Carotene and α-Carotene يكون في إحدى الحلقتين الطرفيتين.

٢- جزيء γ-Carotene يحتوي على حلقة واحدة والأخرى مفتوحة وبذلك فإن نصفه يتماثل مع نصف جزيء β-Carotene أما النصف الآخر فيماثل نصف جزيء Lycopene .

٣- يوجد كل من γ-Carotene and α-Carotene في الطبيعة منتشرة مع γ-Carotene بكميات بسيطة.

تقدير الكاروتين

يتم تقدير صبغة الكاروتين على عدة خطوات هي:

أ- استخلاص صبغة الكاروتين وتنقيتها

يُوزن ١٠- ١٢ جم من العينة المراد تقدير نسبة الكاروتين بها ويُضاف إليها ٥٠ مل أسيتون كمذيب حيث يُعتبر أكفأ المذيبات العضوية مقدرة على استخلاص الصبغات النباتية حيث إن فاعليته في الاتجاهين Polar and nonpolar وبذلك لا يتأثر كثيراً لوجود الماء بالبيئة وفى حالة المواد الغذائية الصلبة أو الشبه صلبة كما في المربى وخلاف ذلك يُجرى الاستخلاص باستعمال الخلاط الكهربي، وإن كان ذلك له عيبان هما:

١- احتمال اشتعال الأسيتون في حالة زيادة مدة الخلط.

٢- أكسدة المركبات غير المشبعة وتكسيرها وذلك لوجود الهواء الجوى في الطرف العلوي من الخلاط، وتلافياً لذلك يُفضل استخدام خلاط ذي جدار مزدوج يبرد بمرور ماء ذي درجة حرارة منخفضة وكذلك في وجود غاز النيتروجين داخل الخلاط أثناء الاستخلاص.

٢- بعد عملية الاستخلاص التي قد تستمر لمدة ٣ دقائق وتُعاد مرة أو مرتين حسب الحالة وذلك حتى يُصبح لون الأسيتون المستخلص خال من الصبغات دليل على تمام الاستخلاص ننقل كميات المستخلص إلى قمع فصل أما في حالة الأغذية السائلة مثل العصائر فإنه يُستخدم بها قمع فصل مع الأسيتون ويتم ذلك بالرج مع ملاحظة إخراج الغاز المتكون أثناء الرج بعد كل فترة ويُجرى أيضاً الاستخلاص أكثر من مرة.

٣- يُنقل المستخلص الكلي إلى قمع فصل سعة ٥٠٠ مل ثم يُضاف إليه محلول مكون من ٢ جزء ماء + ٣ أجزاء هكسان ويُرج المخلوط لمدة دقيقة ويُترك القمع فترة من الزمن حتى يتم انفصال المحتويات إلى طبقتين وهما طبقة الماء والأسيتون وبها قليل من الصبغات وطبقة الهكسان وتحتوى على معظم الصبغة.

٤- تُنقل طبقة الماء والأسيتون إلى قمع فصل آخر وتُستخلص هذه الطبقة مرة أخرى بواسطة ٥٠ مل من الهكسان ويستمر ذلك حوالي ٢- ٤ مرات حتى يظهر لون الهكسان عديم اللون.

٥- يتم جمع مستخلص الهكسان الكلى مع المستخلص الأول ويتم غسله مرة أو مرتين بواسطة ١٠٠ مل من الماء المقطر ثم يُستغنى عن الطبقة المائية.

يتم تجفيف مستخلص الهكسان وبه الصبغة بواسطة كبريتات الصوديوم اللامائية ثم يُبخر تحت تفريغ إلى حوالي ١٠- ١٥ مل مستخلص نهائي بحيث لا تزيد درجة الحرارة عن ٤٠°م وذلك بعد الترشيح من كبريتات الصوديوم اللامائية وتُسمى هذه العملية بالتنقية.

ب- الفصل الكروماتوجرافي في صبغة الكاروتين

يتم ملء العمود الزجاجي بواسطة مادة الادمصاص أو الوسط الثابت الذي يجرى عليه الفصل وهي أكسيد الألمونيوم Al_2O_3 ويغطى بواسطة طبقة رقيقة من كبريتات الصوديوم اللامائية وتُوضع العينة (٥- ١٠ ^{o}م) السابق تحضيرها على قمة العمود وتُترك لكي تتخلل مادة أكسيد الألمونيوم وذلك عن طريق ضبط فتحة العمود من أسفل بمعدل ٢٠ مل في الساعة مثلاً ثم يُغسل العمود باستخدام مخلوط من الأسيتون والهكسان ١: ٩ ويستمر في عملية الغسيل هذه حتى يختفي لون الصبغة من داخل أكسيد الألمونيوم الموجود بالعمود ويُستقبل المستخلص من العمود ويُنقل إلى دورق معياري سعة ١٠٠ مل ويُكمل إلى العلامة بنفس المحلول ويكون جاهزاً للتقدير.

يُخفف الراشح المستقبل إذا لزم الأمر بواسطة نفس مخلوط الاستخلاص (١: ٩) أسيتون + هكسان وتؤخذ قراءة اللون أو الكثافة الضوئية له على موجة ضوئية طولها ٤٤٠ نانوميتر وذلك باستخدام جهاز مقارنة الألوان Colorimeter.

جـ- حساب التركيز

يتم تحضير تركيزات مختلفة باستخدام صبغة β-Carotene النقية في نفس المحلول المستخدم وهو أسيتون + هكسان (١: ٩) وتقرأ الكثافة الضوئية المقابلة لكل تركيز وترسم العلاقة بين التركيز (مجم/ مل) مع الكثافة الضوئية على المحور الرأسي وبذلك نحصل على خط مستقيم ماراً بنقطة الأصل ثم قراءة الكثافة الضوئية المقابلة للعينة ومن المنحنى القياسي المستخدم فيه صبغة نقية يُمكن معرفة تركيز الصبغة فئ العينة وعادةً تحسب على أساس ملليجرام صبغة β-Carotene لكل ١٠٠ جم عينة.

الخواص الكيماوية لصبغة الكاروتين

١- **نقطة الانصهار** Melting point

تتراوح نقطة الانصهار بين ١٨١- ١٨٧,٥ ^{o}م وتتوقف على درجة النقاوة من المشابهات الأخرى.

٢- **الذوبان** Solubility

لا يذوب في الماء ولكنه يذوب في الدهن ومذيباتها فهو يذوب بسهولة في ثاني كبريتيد الكربون البنزين والكلوروفورم والإثير والإثير البترولي ولكنه لا يذوب في الإيثانول أو الميثانول.

٣- **تفاعلات اللون** Color reactions

عند إضافة حامض الكبريتيك المركز إلى محلول صبغة β-Carotene في الكلوروفورم يُلاحظ تحول لون طبقة الحامض إلى اللون الأزرق.

كذلك عند إضافة حامض النيتريك المركز نقطة منه إلى محلول الكاروتين في الكلوروفورم يُلاحظ ظهور اللون الأزرق أولاً و الذي يتحول في الحال إلى الأخضر ثم إلى اللون الأصفر الباهت.

٤- التفاعل مع الأكسجين

عند تعريض الكاروتين لأوكسجين الهواء الجوى نجد أنه يمتص الأكسجين ويُصبح عديم اللون وذلك حسب درجة امتصاص الأكسجين.

٥- الخواص الفسيولوجية

تُعتبر صبغة β-Carotene هامة في التغذية لأنها تُعتبر المولد الأساسي لفيتامين أ داخل الجسم حيث إن Vitamin A يُساوى نصف جزيء الـ β-Carotene، وداخل جسم الحيوان يتحول الجزيء الواحد من صبغة الـ β-Carotene إلى جزيئين من Vitamin A بواسطة التحلل كما هو واضح في المعادلة التالية.

.β-Carotene

$+2H_2O$

2

OH

Vitamin A

وتحول صبغة β-Carotene إلى فيتامين أ كانت مجال كثير من الدراسات والأبحاث وتختلف تبعاً لما يلي من العوامل:

١- درجة تشبع الوسط ومدى احتوائه على فيتامين أ مخزن، فقد وجد في حالة الحيوانات التي تحتاج إلى فيتامين أ أن نسبة التحول تكون كبيرة وتصل إلى حوالي ٧٠- ٨٠٪، أما في حالة الحيوانات المحتوية على كميات كبيرة من Vitamin A في أنسجتها أو بمعنى آخر تكون في حالة تشبع نجد أن كميات قليلة من صبغة الكاروتين تتحول إلى Vitamin A وفى هذه الحالة يخرج جزء كبير من الفيتامين والصبغة في الفضلات.

٢- نوع المذيب الموجود به الكاروتين فمثلاً لو كان مصدر الكاروتين في التغذية هو زيت نباتي فإنه يُمتص بسهولة فيتحول إلى Vitamin A ولكن إذا كان الكاروتين ذائباً في زيت معدني فإنه لا يُمتص ويخرج مع الفضلات. والكاروتينات الأخرى التي تعتبر مولدات لـ Vitamin A هما α and γ Carotene وهي ليست مهمة أو في نفس الأهمية والقيمة كما هو الحال في صبغة β-Carotene لتخليق Vitamin A حيث إنها تكون قادرة فقط على تكوين جزيئين كما هو الحال في صبغة الـ β-Carotene.

أسئلة

أجب عن الأسئلة الآتية:

١- ترجع أهمية دراسة اللون والصبغات في الأغذية إلى ما يلي:

أ-

ب-

جـ-

د-

٢- تتكون صبغة الكاروتين من مخلوط لـ .... مشابهات هي .... ويُوجد منتشرا بكثرة في .... و .... و ....

٣- أوجه الشبه و الاختلاف بين كل من β-Carotene و Lycopene

أ-

ب-

جـ-

٤- ترجع أوجه الشبه والاختلاف بين كل من γ-Carotene and α-Carotene ترجع إلى:

أ-

ب-

جـ-

٥- ضع علامة (√) أمام العبارات الصحيحة وعلامة (×) أمام العبارات الخاطئة.

أ- تذوب صبغة الكاروتين في الماء ولكن لا تذوب في الدهن ومذيباتها.

ب- عند إضافة حامض الكبريتيك المركز إلى محلول صبغة البيتا كاروتين في وجود الكلوروفورم يُلاحظ تحول لون طبقة الحامض إلى اللون الأزرق.

جـ- كذلك عند إضافة حامض النيتريك المركز نقطة منه إلى محلول الكاروتين في وجود الكلوروفورم يُلاحظ عدم تكون آي لون.

د- عند تعريض الكاروتين ذي اللون الأصفر لأوكسجين الهواء الجوى يُصبح عديم اللون.

هـ- تُعتبر صبغة β-Carotene مولداً أساسياً لفيتامين أ داخل الجسم حيث إن Vitamin A يُساوى نصف جزيء الـ β-Carotene.

تحليل الأغذية

البروتينات في الأغذية

الوحدة السابعة : البروتينات في الأغذية

الجدارة: التعرف على أهمية البروتينات في الأغذية وتراكيبها وفصلها وطرق تقديرها.

الأهداف: أن يتعرف المتدرب على أهمية تقدير البروتينات في الأغذية وتركيبها الكيماوي وأقسامها ورتب بنائها وطرق فصلها وأيضا طرق تقديرها في الأغذية.

مستوى الأداء المطلوب: أن يصل المتدرب إلى إتقان الجدارة بنسبة ٩٠٪.

الوقت المتوقع للتدريب: ٤ ساعات

الوسائل المساعدة:

- بعض الكتب والمراجع.
- جهاز عرض باستخدام الحاسب.
- بعض الصور والمعلقات ووسائل الإيضاح.

متطلبات الجدارة: الإطلاع على بعض الكتب والمراجع في مجال الكيمياء الحيوية والعضوية بالإضافة إلى بعض التكليفات من مدرب المقرر بعمل بعض التقارير.

البروتين في الأغذية Proteins in foods

من المركبات العضوية ذات الوزن الجزيئي الكبير ومعقدة التركيب ويميزها عن غيرها من المركبات العضوية الأخرى وجود عنصر النيتروجين بصورة أساسية مع الأيدروجين والأكسجين وكذلك يُطلق عليها في بعض الأحيان المركبات النيتروجينية هذا بالإضافة إلى بعض العناصر الأخرى مثل الكبريت وبعض المعادن مثل النحاس أو الحديد أو الزنك وهي حالات قليلة. وعموماً رغم اختلاف التركيب الكيماوي للبروتينات المختلفة إلا أنها تحتوى على التركيب الموجود في جدول (٦) وهو السائد في معظم أنواعها.

جدول (٦) التركيب الكيمائي للبروتين.

العنصر	٪	العنصر	٪
النيتروجين	١٦	الأكسجين	٢٢
الكربون	٥٠	الكبريت	٠,٥- ٣
الأيدروجين	٧		

أهمية البروتين

١- يمد الجسم باحتياجاته من الأحماض الأمينية الأساسية وغير الأساسية Essential and non essential amino acids .

٢- تُستخدم في النمو المحافظة على الصحة العامة بالإضافة إلى تعويض الأنسجة التالفة.

٣- تتواجد في جميع الأنسجة الحية سواء نباتية أو حيوانية.

٤- تدخل في بناء وتكوين العضلات وكذلك العديد من أجهزة الجسم الداخلية.

٥- بعضها مثل الجلد يقوم بدور الحماية للجسم.

٦- بعض البروتينات يُعتبر مواد مساعدة بيولوجية Biocatalysts مثل الإنزيمات Enzymes والهرمونات Hormones حيث تعمل على تنظيم والتحكم في سير التفاعلات الكيماوية والميتابولزم داخل الجسم.

٧- بروتينات الدم تعمل على تنظيم الضغط الأسموزي للخلايا وكذلك رقم حموضة بعض السوائل الحيوية.

٨- تُعتبر مهمة في تفاعلات المناعة Immunological reaction حيث إن الأجسام المضادة Antibodies ما هي إلا بروتين الجلوبين المتواجد في بلازما الدم بعد تعديله لكي يقوم بعمل حماية الجسم ضد الميكروبات المهاجمة له أو الأجسام الغريبة والتي قد تُسبب الأمراض.

٩- الحساسية الغذائية Food allergy تحدث بسبب تأثير بعض البروتينات على النظام الدفاعي للجسم وهي تختلف من شخص لآخر.

وتُعتبر المواد البروتينية أقل إنتاجاً بالمقارنة مع إنتاج المواد الدهنية أو الكربوهيدراتية وأيضاً ارتفاع سعرها وذلك لزيادة الطلب عليها وأهميتها الغذائية لجميع الأعمار السنية المختلفة أيضاً احتياجات الجسم اليومية من البروتين لكل كيلوجرام من الوزن تُعتبر ثابتة خلال مرحلة اكتمال النمو على العكس من احتياجات الجسم لكلٍ من الدهون والكربوهيدرات حيث تقل مع تقدم العمر.

ولذلك تُعتبر مشكلة زيادة إنتاج البروتين أو تحسين خواصه وإدخال التكنولوجيا الحديثة في مجال البروتين أحد المشاكل والتحديات التي تُواجه الباحثين والمشتغلين في هذا المجال من تكنولوجيا الأغذية خاصةً مع التزايد المستمر في عدد السكان. والجدول التالي يُوضح الاحتياجات اليومية من البروتين للأعمار المختلفة.

جدول (٧) الاحتياجات اليومية من البروتين للأعمار المختلفة.

الفئة	العمر	جم بروتين/ كيلوجرام من وزن الجسم
الأطفال الرضّع	حتى ستة أشهر	٢,٢
	٦- ١٢ شهر	٢,٠
الأطفال	١- ٣ سنة	١,٨
	٤- ٦ سنة	١,٥
	٧- ١٠ سنة	١,٢
الشباب	١١- ١٤ سنة	١,٠
	١٥- ١٨ سنة	٠,٩
البالغون	فوق ١٩ سنة	٠,٨

والبروتين عبارة عن مجموعة من الأحماض الأمينية Amino acids مرتبطة مع بعضها بروابط بيتيدية Peptide bounds بصفةٍ عامة بجانب وجود روابط أخرى (كبريتية- إيدروجينية) وعند تحلل البروتين تحليلاً مائياً بالأحماض تنتج مركبات بسيطة ذات وزن جزيئي منخفض هي α- amino acid كما هو واضح من مما يلي

$$CH_3-\overset{\alpha}{C}H(NH_2)-COOH$$

وتختلف الأحماض الأمينية بعضها عن بعض في نوع المجموعة الجانبية في كل حمض وقد اكتشف منها عشرون حمضاً أمينياً تُعتبر الوحدات الأساسية في تركيب البروتين بجانب الأحماض الأمينية الأخرى التي

لا تدخل في تكوين البروتين ومنها أكثر من ٥٠ حمضاً أمينياً حراً ومنها Ornithine و Citrullines (تنتج في دورة اليوريا) والبيتا ألانين الذي يدخل في تركيب حمض Pantothenic acid، أما أحماض Prolin و Hydroxy prolin فلا تُسمى Amino acids نظراً لعدم احتوائها على مجموعة أمين (NH_2 –) في الوضع ألفا ولكن تُسمى Imino acids نظراً لاحتوائها على مجموعة imino (NH –) في الوضع ألفا.

الخواص العامة للأحماض الأمينية في البروتينات الطبيعية

١- التركيب العام والتقسيم

جميعها أحماض ألفا أمينيه α-amino acids أي إن مجموعة الأمين مرتبطة بذرة الكربون ألفا (ذرة الكربون التالية لمجموعة الكربوكسيل COOH–) ويحتوى كل حمض أميني على مجموعة جانبية يُطلق عليها R-Group ولقد استخدمنا هذه المجموعة كأساس لتقسيم الأحماض الأمينية إلى:

أ- الأحماض الأمينية غير القطبية أي غير المحبة للماء Nonpolar or hydrophobic

ومنها الألانين- الأيسوليوسين- الليوسين- الميثونين- الفينايل الألانين- البرولين- التربتوفان والفالين، وهي أقل ذوباناً في الماء عن الأحماض الأمينية القطبية ونجد الأحماض الأمينية غير المحبة للماء (الكارهة للماء) تزداد كراهيتها للماء بزيادة السلسلة الجانبية (R).

ب- الأحماض الأمينية القطبية أي المحبة للماء ولا تحمل شحنات Polar or hydrophilic uncharged side chains

وفيها نجد أن المجموعة الفعالة لها المقدرة على تكوين رابطة أيدروجينية مع الجزئيات المناسبة مثل الماء . وترجع قطبية السيرين والثيرونين والثيروسين إلى مجموعة الأيدروكسيل (OH–) الموجودة في تركيبها أما في الجلوتامين والأسبراجين تكون راجعة لمجموعة الأميد ($CO–NH_2$–) بينما في السستئين ترجع إلى مجموعة السلفاهيدريل (SH–)، وفى بعض الأحيان الجلايسين يتبع هذه المجموعة. ويعتبر السستئين والثيروسين أكثر الأحماض في هذه المجموعة التي ترجع إليها القطبية حيث إن كلاً من مجموعة السلفاهيدريل ومجموعة الفينول يرجع إليهما التأين الجزئي على pH 7 . وفى البروتينات نجد أن السستئين يتواجد غالباً في صورة مؤكسدة لإنتاج السستين وهذا يظهر عند أكسدة مجموعتين من مجاميع السلفاهيدريل المتواجدة في حامضين من السستئين منتجةً بذلك روابط داي سلفيت Disulfide cross-link، أما الأسباراجين والجلوتامين من السهل تحللهما بواسطة الحامض أو القلوي ليُعطوا حمض الأسبارتك والجلوتاميك.

جـ- أحماض أمينية قاعدية محملة بشحنة موجبة Amino acids with positively charged side chains

وهي عبارة عن أحماض قاعدية وبها مجاميع R-group تحت pH 7 تكون محصلة الشحنة الكهربية بها موجبة، ويتبع هذا القسم الحمض الأميني لايسين الذي به مجموعتا أمين أحدهما في α-NH_2 والثانية في الوضع ε-NH_2 وإليها ترجع الشحنة على اللايسين وكذلك حمض الأرجنين الذي يحتوى على مجموعة الجوانيدين وكذلك حمض الهستدين الذي يحتوى على مجموعة إيمدازول الضعيفة القاعدية والذي يحتل بخواصه مركزاً متوسطاً حيث عند رقم pH 6 نجد أن ٥٠٪ من جزيء الحمض يحمل شحنة موجبة ولكن عند رقم pH 7 نجد أن ١٠٪ فقط من الجزيء يحمل شحنة موجبة.

د- أحماض أمينية حامضية محملة بشحنة سالبة Amino acids with negatively charged side chains

وينتمي إلى هذا القسم حامض الأسبارتيك والجلوتاميك الذي يحتوى كلاً منهما على مجموعتي كربوكسيل ومجموعة أمين، غير أنه تحت ظروف pH 7 تكون المحصلة النهائية للشحنة في الحامضين سالبة.

٢- التناظر

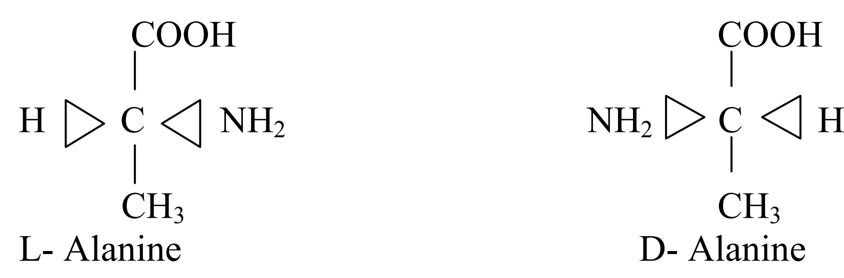
ذرة الكربون ألفا في جميع الأحماض الأمينية غير متناظرة Asymmetric فيما عدا الجليسين Glycine.

٣- النشاط الضوئي

جميع الأحماض الأمينية ذات نشاط ضوئي Optically active فيما عدا الجليسين وذلك لاحتوائه على ذرة الكربون ألفا متناظرة Symmetric.

٤- الدوران الضوئي

جميعها L- Amino acids بمعنى أن مجموعة الأمين ($-NH_2$) تُوجد جهة اليسار كما يُوجد أكثر من عشرين حمضاً أمينياً D مثل D- Alanine، D- Glutamic والتي تُوجد في جدر خلايا بعض البكتيريا وبعض المضادات الحيوية.



٥- الخواص الحامضية والقاعدية للأحماض الأمينية Acidobasic properties of amino acids Ionization

معرفة الخواص الحمضية والقاعدية للأحماض الأمينية مهم جداً وذلك لمعرفة خواص البروتين وكذلك فصل وتفريد الأحماض الأمينية عن بعضها باستغلال هذه الخواص وباستعراض تركيب الأحماض الأمينية نجد أنها تحتوى على مجاميع الكربوكسيل والأمين، ونجد أن مجموعة الكربوكسيل تسلك مسلك الأحماض الضعيفة ومجموعة الأمين تسلك سلوك القواعد الضعيفة أي إنها تعمل في الوسط الحامضي عمل القواعد وفى الوسط القاعدي عمل الأحماض.

والمواد التي لها القدرة على التأين بصفتين مختلفتين أو بمعنى آخر بشحنتين مختلفتين كما في الأحماض الأمينية تُعرف باسم إلكتروليتات أمفوتيرية، وعلى ذلك نجد أن الأحماض الأمينية تحمل شحنة موجبة في المحاليل الحامضية فتنتقل في المجال الكهربي إلى القطب السالب وفى المحاليل القلوية تحمل شحنة سالبة ونتيجة إلى القطب الموجب ، ويُلاحظ أن الأحماض الأمينية أحادية الكربوكسيل مثل الجليسين يكون في محلوله المائي أيونات ثنائية القطب Zwitterion.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ R - C - COO^{-} \\ | \\ NH_3^{+} \end{array}$$

ولذا يكون جزيء الجليسين متعادلاً كهربياً حيث يتساوى عدد الشحنات الموجبة مع الشحنات السالبة وتُعرف هذه الحالة بنقطة التعادل الكهربي Iso-electric point وإضافة أيونات الهيدروجين إلى الجزيء المتعادل كهربائياً يضعف تأين مجموعة الكربوكسيل ويُصبح الجزيء ذا شحنة موجبة بالنسبة لإضافة بروتون Proton إلى الأيون ثنائي القطب

$$H^{+} + \begin{array}{c} H \\ | \\ R - C - COO^{-} \\ | \\ NH_3^{+} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} H \\ | \\ R - C - COOH \\ | \\ NH_3^{+} \end{array}$$

وبإضافة قاعدة إلى الأيون ثنائي القطب فإنها تعمل على إزالة بروتون من أيون الأمونيوم وبذا يُصبح الجزئ سالب الشحنة

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ R - C - COO^{-} \\ | \\ NH_3^{+} \end{array} + \bar{O}H \longrightarrow \begin{array}{c} H \\ | \\ R - C - COOH \\ | \\ NH_3^{+} \end{array}$$

ويجب ملاحظة أنه تحت ظروف التعادل الكهربائي نجد أن الأحماض الأمينية متأينة حيث تتساوى فيها الشحنات الموجبة مع الشحنات السالبة وبذلك لا تتحرك في المجال الكهربائي ولا تظهر عليها أي شحنة ظاهرة وكان يُعتقد أن الأحماض الأمينية المتعادلة كهربياً تُوجد في صورة غير متأينة (مفككة) بحيث يكون تركيبها البنائي

$$\begin{array}{c} \quad H \\ \quad | \\ R - C - COO^{-} \\ \quad | \\ \quad NH_3^{+} \end{array}$$

وذلك في المحاليل المائية، ولكن ثبت أن الأحماض الأمينية عبارة عن أيونات ثنائية القطب.

تقسيم البروتينات Classification of protein

هناك تقسيم على أساس الخواص الطبيعية أو الكيماوية ولكن الأكثر شيوعاً هو على أساس ارتباط البروتين ببعض المكونات الأخرى غير البروتينية وأقسامه هي:

أولاً: البروتينات البسيطة Simple proteins

وهى البروتينات التي تتحلل مائياً وتنتج أحماضاً أمينية فقط أو مشتقاتها وهي غير مرتبطة بأي مواد أخرى وتُقسم على أساس مقدرتها على الذوبان وتأثير الحرارة عليها إلى ما يلي:

١- الألبيومين Albumin

وهى تُسمى أحياناً بالزلاليات وهي قابلة للذوبان في الماء ومحاليل الأملاح ويتم تجميعها وترسيبها بالحرارة Heat coagulated proteins والأخيرة غير قابلة للذوبان في الماء ولكنها تذوب في القلويات وتتواجد في زلال البيض والبيومين الدم واللبن Lactalbumin وكذلك في حبوب البسلة.

٢- الجلوبيولين Globulins

لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المحاليل المخففة لأملاح القواعد والأحماض القوية مثل كلوريد الصوديوم أو البوتاسيوم وهي منتشرة في المملكة النباتية والحيوانية مثل جلوبيولينات سير الدم- صفار البيض- ميوسين العضلات وكذلك اللبن β-globulin حيث تكون حوالي ٥٥٪ من بروتينات الشرش Whey proteins.

٣- الجلوتلين Glutelins

غير قابلة للذوبان في الماء ولكنها تذوب في المحاليل المخففة للقلويات والأحماض وتتواجد بكثرة في المصادر النباتية مثل جلوتلين القمح والأرز.

٤- **البرولامين** Prolamins

تذوب في محلول ٥٠ – ٩٠٪ كحول إيثايل ولا تذوب في الماء أو الكحول المطلق وتحتوى على نسبة عالية من الحمض الأميني Prolin وأهمها جليادين القمح وهوردين الشعير Hordein وزاين الذرة Zein، مع العلم بأن جلوتين القمح مكون من مخلوط الجلوتلين والجليادين وهو المسؤول عن المطاطية بعد العجن مع الماء.

٥- **البروتينات القرنية** Albuminoids or scleroproteins

يقتصر وجود هذه البروتينات على المصادر الحيوانية فهي تُوجد في الأجزاء القرنية من الحيوانات أو الأجزاء التي تقوم بعمل واقي للجسم وهي لا تذوب في الماء أو المحاليل المخففة للأحماض والقواعد، كما يصعب هضمها بواسطة الإنزيمات ومن أمثلتها:

أ- **الكيرياتين** Keratin

ويوجد في جلود الحيوانات والحوافر والشعر والريش والصوف ويحتوى الكيرياتين على نسبة مرتفعة من السستين إذ يبلغ مقداره في شعر الإنسان حوالي ١٤٪.

ب- **الكولاجين** Collagen

يتواجد في الأنسجة الضامة والروابط وفى العظام ولا يذوب في الماء ويُمكن تحويله إلى بروتين ذائب بتسخينه في الماء ويُعرف البروتين الذائب الناتج باسم جيلاتين Gelatin ويُستعمل بكثرة في كثير من الأغذية.

جـ- **الإيلاستين** Elastin

يُوجد في الأنسجة الضامة للعضلات والأوردة ولا يُمكن تحويله بالغليان إلى جيلاتين.

د- **الفيبروين** Fibroin

ويوجد في حرير دودة القز.

٦- **الهستونات** Histons

تتميز باحتوائها على نسبة مرتفعة من الأحماض الأمينية القاعدية خاصةً الأرجنين والهستدين وتُوجد في الحيوانات، وتذوب في الماء وفى الأحماض والقواعد المخففة ولا تذوب فئ محاليل الأمونيا المخففة وتُوجد هذه البروتينات مرتبطة مع الأحماض النووية في البروتينات النووية.

٧- **البروتامينات** Protamins

خواصها القاعدية أكثر من الهستونات وذلك لاحتوائها على الأرجنين بنسبة تصل إلى ٧٥٪ وتذوب في الماء ومحاليل الأمونيا ولا تترسب بالحرارة وتكون أيضاً مرتبطة مع الأحماض النووية.

ثانياً: البروتينات المرتبطة Conjugated proteins

عبارة عن بروتينات أكثر تعقيداً فهي تحتوى على نفس تركيب الأحماض الأمينية الموجودة في البروتينات البسيطة بالإضافة إلى مركبات أخرى غير بروتينية مثل الليبيدات- الكربوهيدرات- الأحماض النووية وغيرها وتبعاً لنوع المركبات المرتبطة تقسم إلى ما يأتي:

١- بروتينات نووية Nucleoproteins

تتكون من بروتينات قاعدية بسيطة من نوع الهستون والبروتامين مرتبطة مع أحد الأحماض النووية وتُوجد مكونة لكروموسومات الخلية في النواة كما تُوجد في أنواع منها ذائبة وغير ذائبة في سيتوبلازم الخلية- ومن المصادر الغنية بالبروتينات النووية الخميرة ومنها تُستخلص بالمحاليل القلوية المخففة وبفصل الحامض النووي على حدة يُعامل البروتين النووي بالأحماض المخففة على البارد فيفكك الارتباطات التي تُوجد بين البروتين والحامض النووي.

٢- البروتينات الدهنية Lipoproteins

عبارة عن بروتينات مرتبطة بالدهون مثل الليسثين والكولسترول وتُوجد الليبوبروتين في نواة الخلية- الدم- صفار البيض- اللبن- المخ- الأنسجة العصبية والأغشية الخلوية.

٣- البروتينات الكربوهيدراتية Glycoproteins

تُوجد أنواع مختلفة من البروتينات الحيوانية مرتبطة مع سكريات عددية وأمثلتها الهيبارين الذي يُوجد في دم الثدييات ومنها أنواع المواد المخاطية Mucin ويحتوى الجزء الكربوهيدراتي غالباً على وحدات سكريات أمينية مع وحدات سكريات مختلفة وقد تدخل في تركيبها أحماض يورونية.

٤- البروتينات الملونة Chromoproteins

تُوجد أنواع مختلفة من المواد الملونة العضوية أو غير العضوية ترتبط مع البروتينات مثل هيموجلوبين الدم- كلوروفيل- سيتوكروم إنزيم الكتاليز وهذه الأنواع تحتوى على أحد أنواع البورفورين Porphyrin ويحتوى الجزء غير البروتيني على عنصر أحد المعادن الثقيلة. الكاروتين من المجموعات الملونة التي تُوجد مرتبطة مع بعض البروتينات في شبكية العين وله علاقة بتأثير الظلام والضوء على قوة الإبصار.

والفلافين Flavin المشتق من الريبوفلافين يكون المجموعة المرتبطة لبروتينات الفلافو بروتينات Flavoproteins وقد تكون هذه المجموعة المرتبطة Prosthetic group غير عضوية مثل الحديد في Ferritin وهو يحتوى على الحديد في صورة أيدروكسيد حديد غروي مخزن في الكبد حيث يمد الجسم بالحديد عند الحاجة.

٥- البروتينات الفوسفاتية Phosphoproteins

وهى البروتينات التي يُوجد بها حامض الفوسفوريك بنسبة مرتفعة ومرتبطة على حالة أستر ولا يُوجد بهذه البروتينات كربوهيدرات أو أحماض نووية ومن أمثلتها كازين اللبن والفيتامين الموجود في صفار البيض Vitilin.

ثالثاً: البروتينات المشتقة Derived proteins

تشمل هذه المجموعة البروتينات الناتجة عن عمليات التحلل المائي للبروتينات الطبيعية، ويتحصل عليها بواسطة الطرق الكيماوية أو الطبيعية ويُمكن تقسيمها طبقاً لدرجة التحلل، ومن البروتينات المشتقة بعض نواتج التحلل المائي غير التام للبروتينات بواسطة الإنزيمات فيتحلل البروتين بالإنزيمات على خطوات كما يلي:

بروتين ←ميتابروتين ← بروتيوز← بيتون ← بيتيد ← ببتيد ← ببتيد عديد ← ببتيد بسيط← أحماض أمينية

رابعاً: البروتينات المعدلة Modified proteins

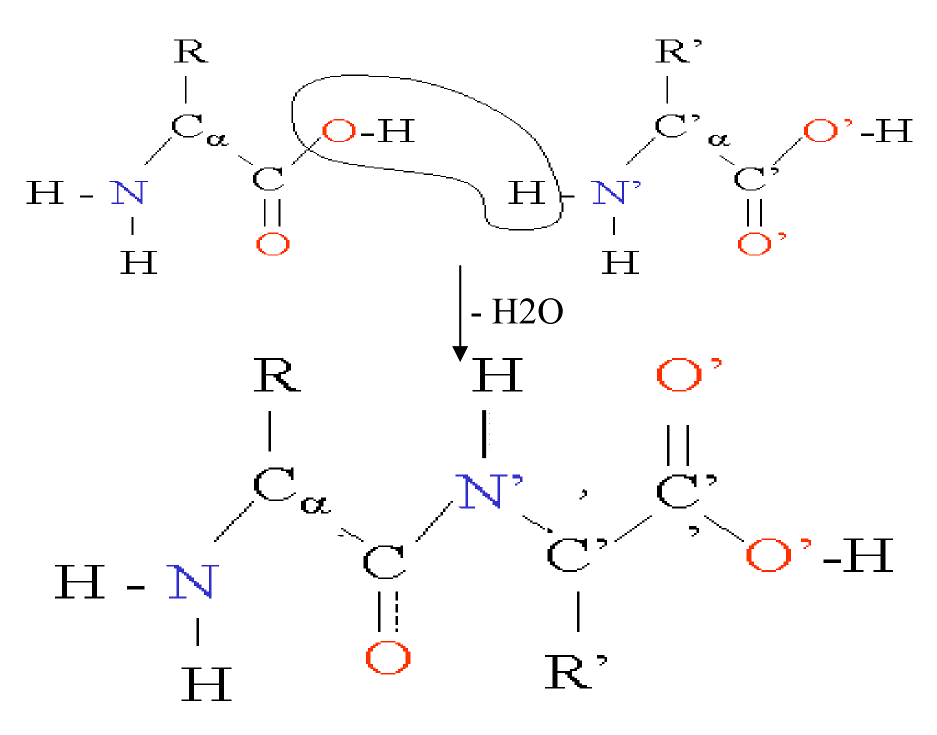
وهى البروتينات التي تُعامل إما إنزيمياً أو كيميائياً لإحداث معدل بسيط من التحلل والتغير في التركيب الطبيعي والبنائي لها وهي ما يُطلق عليها Chemical or enzymatic modification of protein ويُستخدم عادةً حمض السكسينيك Succinic أو الخليك Acetic اللامائي وتُسمى هذه العملية Acetylation or succinilation of protein وهي عادةً تُؤدي إلى تحسين في بعض الخواص الدالة أو الوظيفية للبروتين Functional properties بالمقارنة لنفس البروتين قبل المعاملة وهذه العملية تُفيد في استخدام البروتينات المعدلة في مجالات عديدة من الأغذية أيضاً تتحسن القيمة الهضمية ومعدل الهضم للبروتين المعدل عادةً تكون أعلى وقد يُجرى ذلك التعديل بواسطة الإنزيمات المحللة للبروتين Proteases الناتجة من الفطر أو البكتريا ويجب إيقاف معدل التحلل قبل الوصول إلى مرحلة الأحماض الأمينية الحرة والببتيدات البسيطة.

التداخلات التي تتحكم في بناء البروتين The interactions that control protein structure

١- **القوى الاشتراكية** Covalent forces

أ- الرابطة الببتيدية Peptide bond

هذه الرابطة ذات دور أساسي في إتمام بناء الجزيء كما أنها أساسية في البناء الأول Primary structure. والشكل التالي يوضح كيفية تكون الرابطة الببتيدية.



شكل (٧) تكون الرابطة الببتيدية.

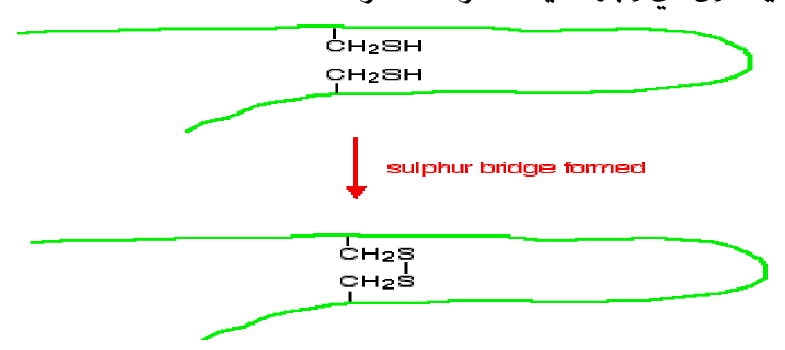
ب- قناطر الداي سلفيد Disulphide cross-linkage

يُمكن أن يكون لقناطر الداي سلفيد تداخل اشتراكي آخر هام والذي يحدث كثيراً في صورة Cross-linkage بين جزيئين مختلفين من سلسلة نفس الببتيد العديد وبينه وبين سلاسل الببتيد العديدة الأخرى (شكل ٨)، وهي تنتج من أكسدة جزيئين من بواقي Cysteine ليتكون Cystine.

CH_2SH
|
NH_2-CH-COOH

Cysteinee

وتوجد هذه القناطر في البروتينات لتُساعد بصفةٍ عامة على تثبيت البناء الثلاثي، وعلى الرغم من قوة قناطر الداي سلفيد بمقارنتها بالروابط غير الاشتراكية إلا أن مداها قصير جداً كما هو الحال في الروابط الاشتراكية حيث إن أي إجهاد يكسر القنطرة تماماً.

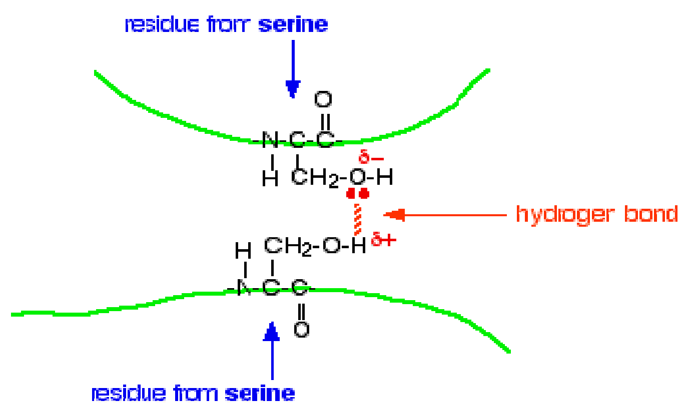


شكل (٨) تكوين قناطر الداي سلفيد.

٢- **القوى غير الاشتراكية** Noncovalent forces

أ- الرابطة الأيدروجينية Hydrogen linkage or hydrogen bridge

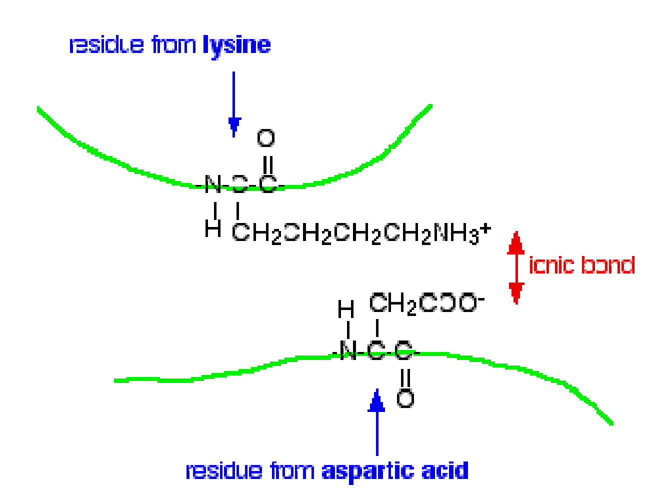
يُمكن أن تتكون بين –NH– أو –OH ومجموعة الكربونيل C = O في الرابطة البتيدية أو مجموعة COO^-– تُؤدي إلى تثبيت البناء الرابع لربط جزيئات البروتين (شكل ٩).



شكل (٩) تكوين الرابطة الأيدروجينية.

ب- التداخلات الأيونية Ionic interactions

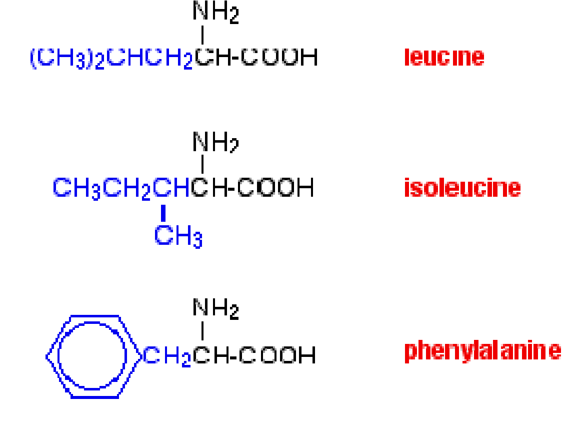
والتي تشمل الرابطة الأيونية أو التنافر بين المجموعات المشحونة مثل $-COO^-$، $-NH_3^+$ ومجموعات الجوانيدو في باقي حمض L-Arginine، $-S^-$ من باقي حمض السيستئين والفينول $-O^-$ من باقي حمض Tyrosine والتداخلات بين المجموعات المتعاكسة الشحنة مثل $-COO^-$ و $-H_3N^+$ والتي تُعطي قناطر الملح Salt bridges (شكل ١٠).



شكل (١٠) تكوين الرابطة الأيونية.

جـ- الأثر التثبيتي للخواص Hydrophobic

والتي فيها ترتبط المجموعات مع بعضها بطريقة ارتباط مشابهة لارتباط السلسلة الأليفاتية للحمض الدهني بقنطرة الزيت في معلق زيت في ماء ولذلك تكون هذه القابلية لمجموعات R في الأحماض الأمينية الأليفاتية مثل الليوسين والأيزوليوسين أو المجموعات العطرية مثل الفينيل آلانين والتيروسين (شكل١١).



شكل (١١) بعض الأحماض الأمينية ذات الأثر التثبيتي في تركيب البروتين.

رُتب بناء البروتين Orders of protein structure

للحصول على الشكل النهائي لجزيء البروتين نجد أنه يمر بثلاث أو أربع مراحل Orders أو Levels مستويات من التنظيم Organization هي:

١- **المستوى أو الرتبة الأولية** Primary level of organization (Primary structure)

ويُحدده نوع وعدد الأحماض الأمينية وتتابعها بنظام معين في السلسلة الببتيدية حيث ترتبط ببعضها من خلال رابطة ببتيدية وهذا البناء يكون هيكل السلسلة ويُوضح الشكل (١٢) التخطيطي التالي هذا المستوى الأول.

```
      R     H R    H R    H R          H R    H R
      |     | |    | |    | |          | |    | |
NH2-CH-C-N-CH-C-N-CH-C-N-CH ....... -C-N-CH-C-N-CH-COOH
        ||     ||     ||             ||     ||
        O      O      O              O      O
```

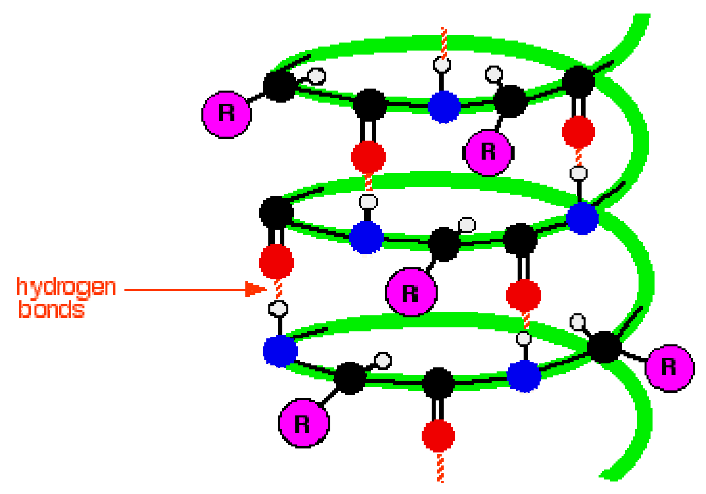
شكل (١٢) البناء الأول لتكوين البروتين.

٢- **البناء أو المستوى الثاني** Secondary level of organization (Secondary structure)

يُمثل التركيب التكويني للسلسلة الببتيدية التي يُؤثر فيها الالتفاف على طول السلسلة أو التفاف سلاسل ببتيدية مع بعضها في شكل حلزوني والتصاقها مع بعضها وهذا يُحدد التوزيع للذرات والمجموعات في السلسلة الببتيدية ووضعها بالنسبة لبعضها وما يُؤدي له من متشابهات هندسية تأخذ أوضاعاً مخالفة ومضاهية ويُثبت هذا البناء الروابط الثانوية التي من أهمها الروابط الأيدروجينية وهذا البناء تأخذ فيه السلاسل الببتيدية ثلاثة أشكال.

أ- الشكل ألفا α-helix

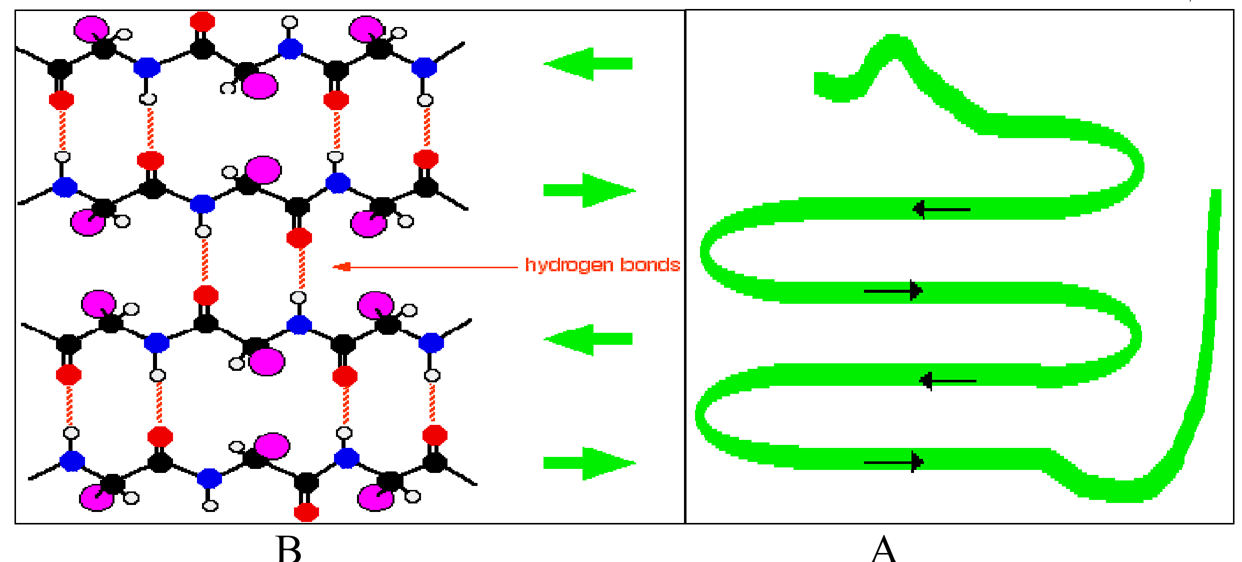
وفيه تلتف سلسلتان ببتيديتان على بعضهما في شكل حلزوني Helix وترتبط السلسلتين عن طريق روابط هيدروجينية عديدة (شكل ١٣).



شكل (١٣) تكوين α-helix.

ب- الشكل بيتا β- Pleated sheet (Zigzag structure)

وهو الشكل البسيط غير الملتف وفيه قد تكون سلسلة ببتيدية واحدة في صورة Zigzag كما في الشكل ١٤ A، أو ترتبط سلسلتان ببتيديتان أو أكثر ببعضهما دون التفاف أي في صورة Zigzag وتتحكم في هذا البناء الروابط الأيدروجينية كما في الشكل ١٤ B.



شكل (١٤) تكوين β-Pleated sheet

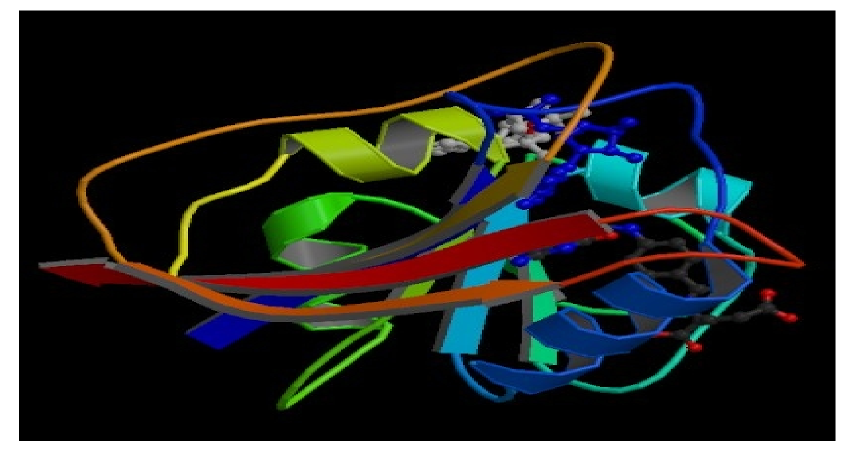
د- الشكل العشوائي Random

ويُوجد به التركيب الحلزوني والتركيب Zigzag.

٣- **البناء الثالث** Tertiary level of organization (Tertiary structure)

وهو يُمثل الشكل العام المجسم الثلاثي الأبعاد للبروتين ويُحدده التفاف السلاسل الببتيدية على بعضها وتكورها أو انفرامها (شكل ١٥)، وتثبته الروابط الثانوية. بالإضافة إلى الروابط أن الهيدروجينية تلعب روابط الداي سلفيت أهمية كبيرة في تثبيت هذا البناء، ويُعتبر البناء الثاني والثالث هما الشائعان في أغلب البروتينات المنتشرة.

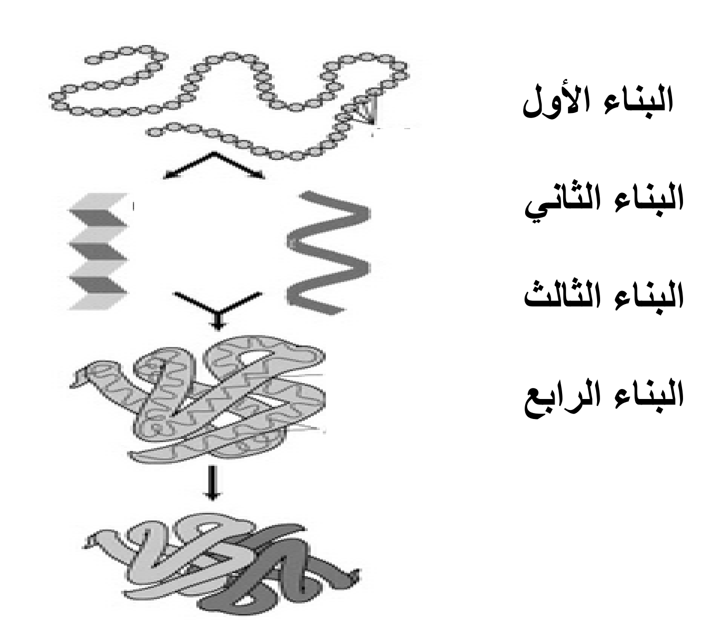
ويكون شكل (تراكيب) Conformation البروتين في هذا المستوى مرتبطاً بالوظيفة الحيوية التي يُؤديها فمثلاً البروتين الذي يدخل في تكوين الألياف والأغشية يتكون من البروتين الليفي Fibrous protein من حبال ببتيدية مبرومة Coiled coil حول بعضها بينما ذلك الذي يُؤدي وظائف أخرى قد يكون شكله دائرياً أو كروياً تقريباً، وبروتين Globular ويتكون هذا بضغط السلاسل الببتيدية المنثنية على نفسها.



شكل (١٥) البناء الثالث للبروتين.

٤- **البناء الرابع** Quaternary level (Quaternary structure)

وهو الناتج من تجمع جزيئات البروتين البسيط المتصلة مع بعضها في جزيء واحد وقد تكون هذه الجزيئات من النوع الحلزوني أو الملتف وتعمل روابط ثنائي الكبريتيد (داي سلفيت) على تثبيت هذا البناء، وهو يتوقف على نوع البروتين ونوع شحناته الكهربية ودرجة حموضة المحلول، هذا وتعمل أيونات الكالسيوم والخارصين أيضاً على تجميع جزيئات بعض البروتينات، فنجد أن أيونات الكالسيوم تعمل على تجميع جزيئات إنزيم ألفا أميليز وبذلك يتكون البناء الرابع له وتعمل أيونات الخارصين على تجميع جزيئات إنزيم جلوتاميك ديهيدروجينيز مكوناً البناء الرابع له. ويمكن تلخيص مراحل تكوين البروتين كما في الشكل التالي.



شكل (١٦) ملخص لرتب بناء البروتين.

التركيب التكويني للبروتين

يُعتبر شكل جزيء البروتين في حالته الطبيعية مميزاً لكل نوع من أنواع البروتينات وعلى حسب شكل البروتين في حالته الطبيعية يُمكن تقسيمه إلى قسمين هما:

١- **البروتين الليفي أو الخيطي** Fibrous or linear

وهو بروتين ثابت التركيب لا يذوب في الماء ولا في محاليل الأملاح المخففة وهذا البروتين يمتد على طول محور واحد والسلاسل الببتيدية فيه تكون موجة مغزلية ويقوم بدور هام وأساسي في ربط الأنسجة الحية والأوتار ويُعتبر من ضمن بروتينات العظام وكرياتين الشعر.

٢- **البروتين الحبيبي أو الكروي** Globular or spherical

وهذا النوع تُوجد فيه السلاسل الببتيدية ملتفة حول بعضها في شكل كرة مضغوطة أو على شكل منفرط هذا النوع ذائب في المحاليل الملحية المائية وسريع الانتشار ويقع على هذا النوع مسؤولية النشاط الديناميكي في الخلية ويقع تحت هذا النوع جميع الإنزيمات وبعض الهرمونات وكذلك بعض البروتينات التي تقوم بدور ناقل في الخلية مثل الأليبيومين والهيموجلوبين.

وهناك نوع آخر يقع بين النوعين السابقين أي بين الليفي والكروي فيشبه الليفي في أنه يتكون في حلزون طويل ويشبه الكروي في أنه يذوب في محاليل الأملاح وينتمي لهذا البروتين الميوسين المكون الرئيس للعضلات وكذلك الفيبروجين المكون الرئيس لتجلط الدم.

فصل البروتينات Protein isolation

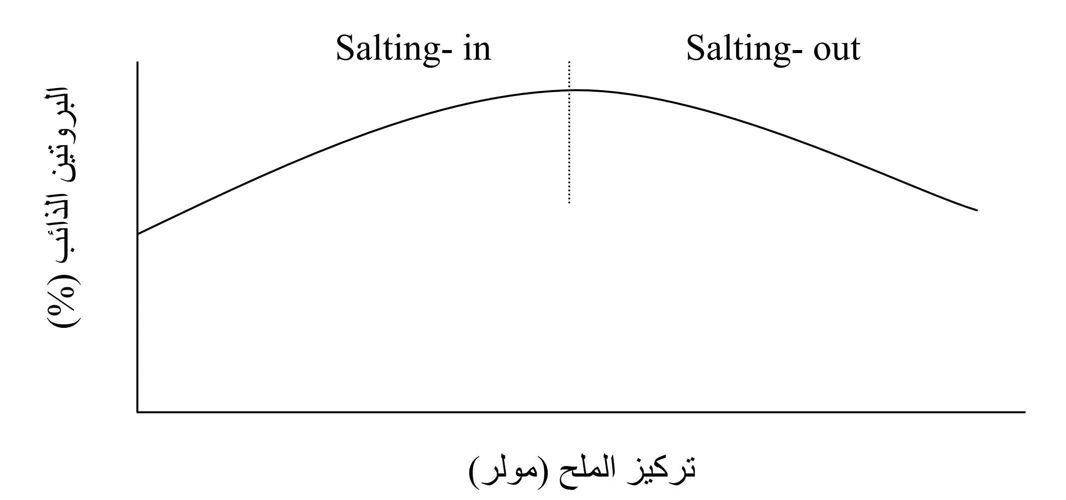
فصل البروتينات كأفراد في صورة نقية مهمة صعبة وتحتاج لمجهود ووقت طويل ويتم فصل البروتينات من المستخلصات المائية لها بإحدى الطرق الآتية:

١- فصل البروتينات بفعل تركيز الأملاح في محاليلها المائية Salt fractionation

تُستخدم الكثير من الأملاح لترسيب البروتين في محاليله المائية مثل كبريتات الماغنسيوم وكبريتات الصوديوم وكلوريد الصوديوم وكبريتات الأمونيوم.

عند استخدام كلوريد الصوديوم بتركيز منخفض يزداد ذوبان البروتين في محاليله Salting-in لأن التنافس بين أيونات الملح والبروتين على جزئيات الماء يكون لصالح البروتين، أما في حالة زيادة تركيز كلوريد الصوديوم فيقل ذوبان البروتين في محاليله Salting-out (شكل ١٧) وذلك راجع لأن التنافس بين أيونات الملح والبروتين على جزئيات الماء يكون لصالح أيونات الملح فيُرسب البروتين (تجمع) حيث تنخفض السعة المائية للبروتين.

ويُفسر عملية ترسيب البروتين بواسطة الأملاح بتجمع الماء حول أيونات الملح وبذلك تقل درجة نشاط جزئيات الماء وهذا يُؤدي إلى تقارب جزئيات البروتين فتتجمع وبالتالي تُرسب، وتُؤدي الأملاح إلى حدوث Dehydration للبروتين وبالتالي يُرسب البروتين.



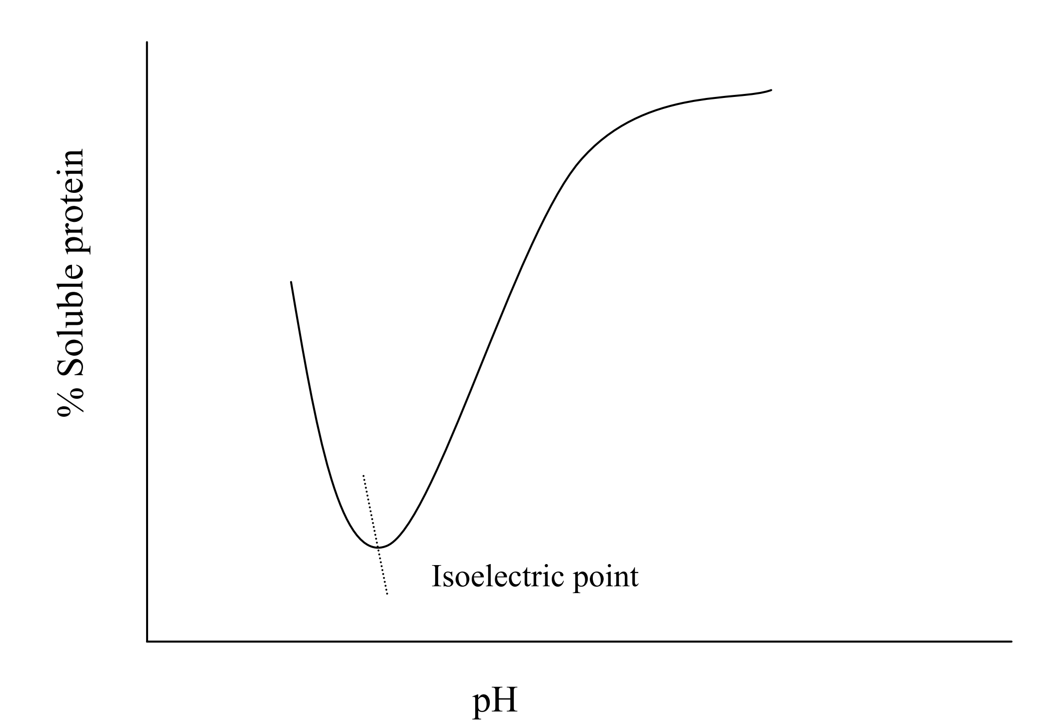
شكل (١٧) تأثير التركيز المتزايد من الملح على استخلاص البروتين الذائب.

٢- ترسيب البروتينات عند نقطة التعادل الكهربي Isoelectric point

تعرف نقطة التعادل الكهربي Isoelectric point للبروتين على أنها رقم الحموضة الثابت للبروتين والتي عندها يكون البروتين أقل ذوباناً وتكون محاليله أقل ما يُمكن من اللزوجة كما يكون البروتين متعادلاً من الناحية الكهربية (شكل ١٨).

عند استخدام هذه الطريقة في فصل البروتينات يجب مراعاة إضافة الأحماض أو القواعد تدريجياً وبكميات ضئيلة في كل مرة حتى لا يفقد البروتين خواصه. وفيما يلي شرح مختصر لفصل البروتين بهذه الطريقة، يُوضح مستخلص البروتين في كأس مزود بمحرك ويُغمر به إلكترود جهاز الـ pH ثم يجرى التنقيط بمحلول الحامض أو القلوي المخفف تدريجياً وتُراقب درجة الـ pH التي يحدث عندها عكارة في المحلول، وبالتالي ترسيب للبروتينات تُجرى بعد ذلك عملية طرد مركزي للمحلول العكر فينفصل الراسب.

يعاد المحلول مرة أخرى للكأس ويجرى التنقيط مرة أخرى حتى يمكن فصل بروتينات أخرى عند رقم تعادل كهربي Isoelectric point آخر، وتكرر العملية كما سبق حتى يمكن فصل أكبر عدد من البروتينات الموجودة. وفي حالة ما إذا لوحظ أن العكارة لم تتكون عند استخدام محلول قلوي فتعاد التجربة باستخدام محلول حامضي.



شكل (١٨) تأثير الـ pH على ذائبية الروتين.

٣- استخدام المذيبات العضوية Organic solvents

الأساس في هذه الطريقة أن جزيئات البروتين عليها شحنات سالبة أو موجبة بينها قوة جذب وعند زيادة قوة الجذب بين الشحنات يتجمع البروتين ويُرسب، وعند إضافة المذيبات العضوية للمستخلص البروتيني فإن ذلك يُؤدي إلى خفض الثابت الكهربي Dielectric constant ومعنى ذلك زيادة جذب الشحنات السالبة والموجبة مما يُؤدي إلى تجميع جزيئات البروتين.

الشروط الواجب مراعاتها في المذيبات العضوية المستخدمة في ترسيب البروتينات في محاليلها المائية

١- أن يكون لها مقدرة على الامتزاج بالماء بسهولة.

٢- أن تتميز بثابت كهربائي منخفض Low dielectric constant.

٣- يُمكن التخلص منها بدون مجهود كبير.

٤- أهم المذيبات العضوية المستخدمة في هذا الغرض هي الأسيتون وكحول الإيثايل وكحول الميثايل، ويُراعى عند استخدام هذه الطريقة في ترسيب البروتينات يجب ألا تقل القوة الأيونية للمحلول البروتيني عن ٠,٠٣ وأن يكون تركيز البروتين ما بين ٢- ٣٪.

عيوب هذه الطريقة

١- تُؤدي إلى فقد خواص البروتين لطبيعته Denaturation وذلك لفعلها المجفف أي نزع الماء المحيط بجزئيات البروتين.

٢- إنتاج حرارة ذات تأثير ضار على خواص البروتين وذلك عند إضافة بعض المذيبات العضوية إلى الماء ، ولذلك يجب عند إضافة هذه المركبات العضوية إلى المحلول البروتيني مراعاة إضافتها ببطء وعلى دفعات تدريجياً ويُفضل أن يكون كل من المحلول البروتيني والمذيب العضوي على درجة حرارة منخفضة قرب الصفر المئوي أو درجة تجمد المذيب.

٤- استخدام المعادن الثقيلة في فصل البروتين Heavy metals

تتحمل البروتينات بشحنة سالبة عند pH 7 وعند إضافة المعادن ذات الشحنة الموجبة إليها تعمل على تعادل الشحنات الموجودة على البروتين وبذلك تُؤدي إلى ترسيب البروتين في محاليله، ويجب مراعاة أن الترسيب بهذه المعادن يكون فعالاً في المحاليل المتعادلة أو ضعيفة القلوية حيث في الوسط الشديد القلوي قد يُؤدي إلى ترسيب هيدروكسيد المعدن كذلك يجب أن يكون تركيز المعدن المستخدم مخففاً، ومن أهم المعادن المستخدمة هي كبريتات النحاس وخلات الرصاص.

٥- التبلور Crystallization

يُمكن في هذه الطريقة ترسيب البروتينات بإضافة ملح كبريتات الأمونيوم ثم تُجرى عملية التخلص من هذا الملح بوضع البروتينات المترسبة والتي أعيدت إذابتها في أقل كمية من الماء المقطر في غشاء شبه منفذ يغمر في ماء مقطر جار لمدة ١٢ ساعة وذلك حتى يتم التخلص تماماً من جميع أيونات الملح وتُسمى هذه العملية باسم Dialysis ويُمكن أثناء إجراء عملية التخلص من الملح أن تظهر بعض بلورات من البروتينات الذائبة وهذه البلورات يُمكن جمعها عن طريق الطرد المركزي ثم تُجرى عملية الـ Dialysis مرة أخرى حتى تنفصل بلورات أخرى.

ويجب الإشارة إلى أن كل مجموعة من البلورات لا يعني أنها لبروتين واحد كما هو مفهوم من بلورة الأملاح المعدنية فقد تكون البلورة الواحدة تحوي أكثر من نوع من البروتينات.

٦- **الترشيح الجيلي** Gel filtration chromatography

في هذه الطريقة يتم مرور الجزيئات خلال عمود من مادة الجيل التي حدث لها انتفاخ كامل بالمذيب المستخدم وعادةً ما يكون محلولاً منظماً معروفاً رقم حموضته وقوته الأيونية pH and ionic strength وفى هذه الحالة يتم الفصل على أساس قطر وحجم الجزيئات التي لها قطر أكبر من مسام مادة الجيل يحدث لها أن تُغمر في المسافات البينية الموجودة بين حبيبات الجيل نفسه وتصل إلى مؤخرة العمود أسرع وتخرج معه أولاً، أما المركبات ذات الأقطار الأقل فإنها تدخل في مسام حبيبات الجل نفسه وتأخذ وقتاً أطول حتى تصل إلى مؤخرة العمود وتخرج منه وبذلك فإن معدل سرعتها يكون أقل من المركبات ذات الوزن الجزيئي العالي Retardation time يكون أكبر منه في حالة الجزيئات الأكبر وبذلك تتحرك المركبات بسرعة تختلف حسب قطر وشكل الجزيء نفسه مما ينتج سهولة انفصال هذه الجزيئات عن بعضها.

ويتم استقبال الجزيئات الخارجة من العمود في أنابيب اختبار في أجزاء كل منها حوالي ٣- ٤ مل وذلك عن طريق ضبط معدل السريان Flow rate إلى حوالي ١٨- ٢٠ مل/ ساعة مستخدماً ما يُسمى بـ Fraction collector أو يدوياً ثم تُقاس الكثافة الضوئية لهذه الأجزاء كلاً على حدة وذلك على طول موجية قدرة 280 nm باستخدام جهاز Spectrophotometer ثم ترسم العلاقة ما بين الكثافة الضوئية لهذه الأجزاء مع حجم كل جزء على المحور الأفقي.

شرح النتائج المتحصل عليها في الشكل (١٩):

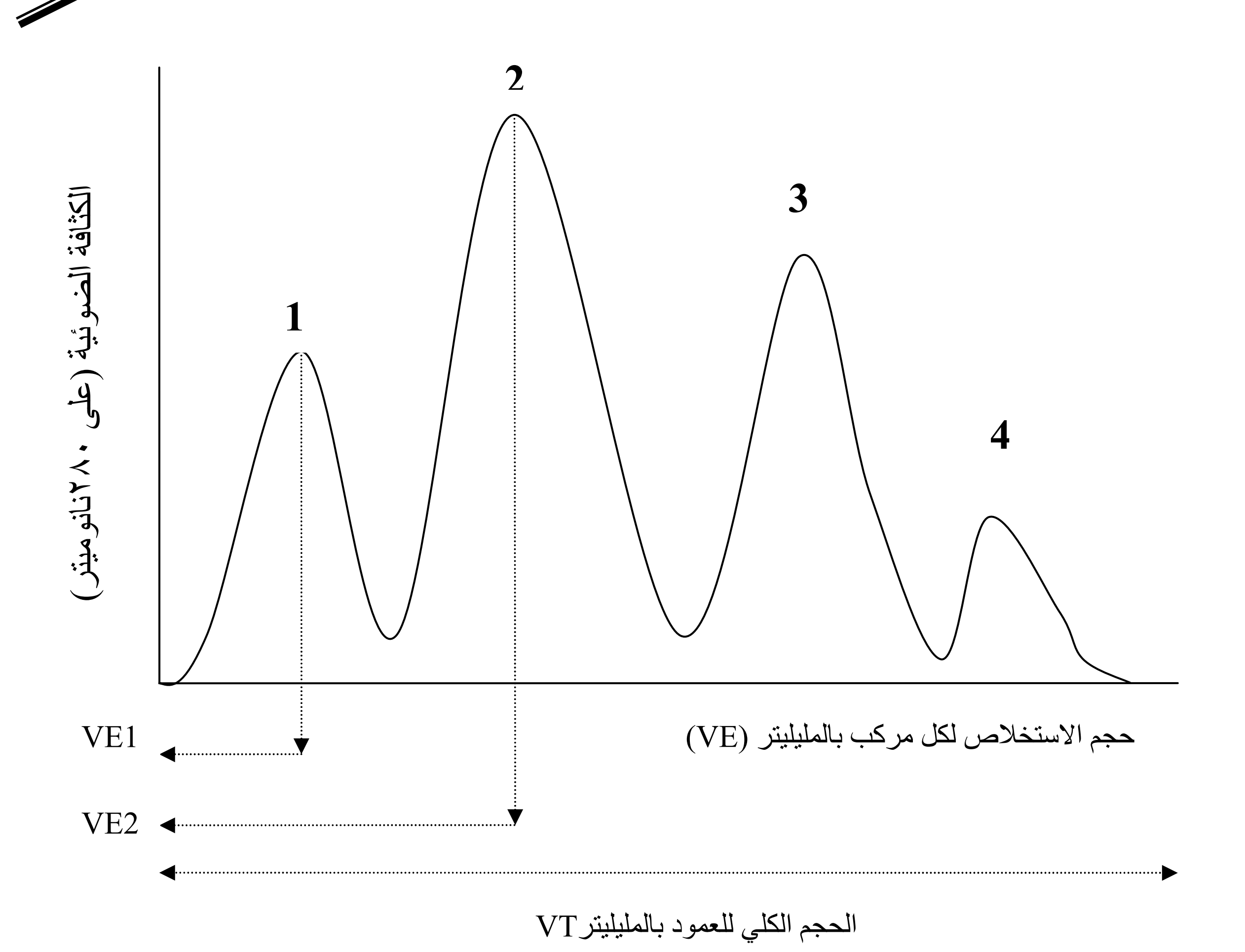
١- عدد المنحنيات Peaks يدل على عدد المركبات الموجودة في العينة.

٢- مدى انتظام المنحنيات يدل على نقاوة هذا المركب وعدم وجود المركبات الأخرى كشوائب معه.

٣- قمة المنحنيات Peaks من ناحية Sharpness or broadness يدل على مدى كفاءة الفصل تحت هذه الظروف، كذلك يدل على إعطاء فكرة تقريبية عن الأوزان الجزيئية لهذه المركبات

٤- المنحنيات Peaks التي تخرج أولاً دليل على أنها أعلى في الوزن الجزيئي والعكس مع آخر منحنى.

٥- المساحة الموجودة تحت كل منحنى بمقارنتها بالمساحة الكلية تُعطى فكرة عن تركيز كل مركب Fraction على حدة وأيهما الكبير Major وأيهما الصغير Minor.



شكل (١٩) فصل البروتين بالترشيح الجيلي.

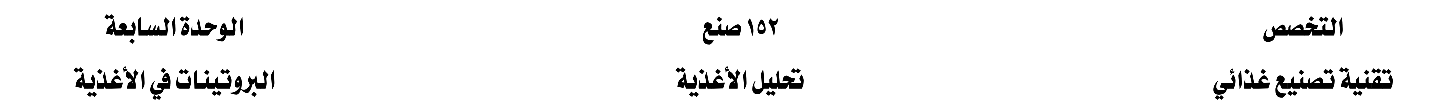
استخدامات الترشيح الجيلي Gel filtration

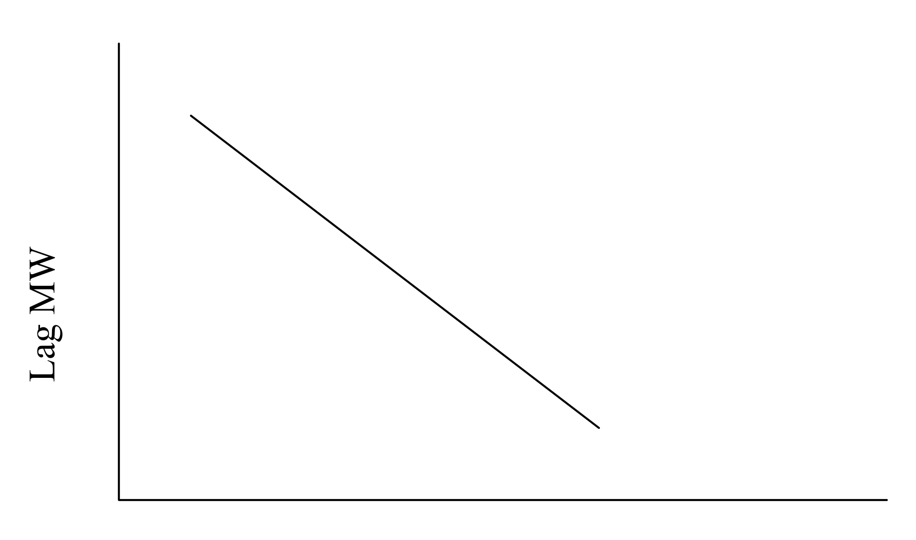
١- يُفيد في معرفة المكونات الفردية للعينة.

٢- يُفيد في عمليات الفصل والتنقية للمواد المراد تنقيتها.

٣- يُفيد في التخلص من المواد السامة أو الضارة وعادةً ما يكون لها وزن جزيئي صغير.

٤- يُفيد في تقدير الوزن الجزيئي للبروتينات النقية وذلك بمقارنتها باستخدام بروتين قياسي Standard proteins ويتم توقيع العلاقة بين لوغاريتم الوزن الجزيئي Lag MW على المحور الرأسي مع (Relative elution volume) VE / VT على المحور الأفقي كما هو موضح بالشكل التالي.



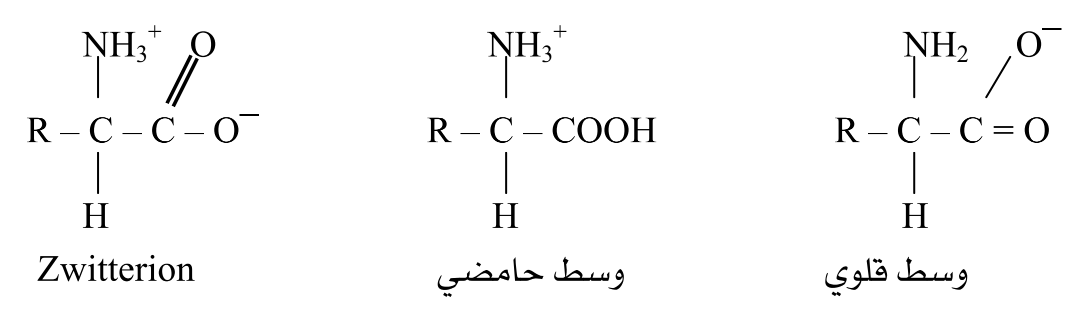


Relative elution volume (VE / VT)

شكل (٢٠) العلاقة بين الوزن الجزيئي للبروتين وحجم سائل الاستخلاص.

٧- فصل البروتينات باستخدام التفريق أو الهجرة في المجال الكهربائي Electrophoresis

تتميز البروتينات بخاصية الأمفوتيرية نظراً لوجود مجموعات الأمين والكربوكسيل عليها وفى وجود القلويات فإنها تتفاعل مع مجموعات الكربوكسيل وتكون النتيجة هي اكتساب الجزيء لشحنة سالبة أما في الوسط الحامضي فأن الحامض يتفاعل مع مجموعة أمين ويكتسب الجزيء الشحنة الموجبة. وفى حالة تساوي عدد الشحنات الموجبة والسالبة على الجزيء أي إنه متعادل كهربائياً Isoelectric point فإن محصلة الشحنات الموجودة على جزيء البروتين يكون مجموعها صفراً ويتكون ما يُعرف باسم Zwitterion.



ويتوقف فصل البروتينات في هذه الطريقة على طبيعة التوزيع الكهربي ومقداره ونوعه على جزيء البروتين وفى هذا النظام يُوضع المحلول البروتيني في مجال كهربي ذي قوة كبيرة وبذلك يُمكن أن تنفصل مجموعة البروتينات إلى أفراد بعضها يتجه إلى القطب السالب والبعض الآخر يتجه نحو القطب الموجب مع تفاوت في مقدار وسرعة هذا الانتقال في المجال الكهربي.

ويُعاب على هذه الطريقة ارتفاع ثمن الأجهزة والكيميائيات ولا تُستخدم إلا في فصل مقادير ضئيلة من البروتينات (ملليجرامات) وعلى ذلك يُفضل استخدام هذه الطريقة في الحكم على نقاوة البروتين.

العوامل المؤثرة على سرعة الانتقال والفصل Factor affecting migration

أولاً : العينة Sample

أ- الشحن

يزداد معدل التحرك بزيادة الشحنة Net charge وهي تعتمد عامة على درجة حموضة الوسط.

ب- الحجم

يقل معدل التحرك بالنسبة للمركبات ذات الأوزان الجزيئية الكبيرة نظراً لزيادة الاحتكاك وقوى التجاذب الإلكتروستاتيكي الناتجة من الوسط المحيط . فالجزيئات البلورية (ذات وزن جزيئي كبير) تدمص جزئياً على الورق وتترك ذيلاً Trail tailing خلف كل شريط من المواد المفصولة الرئيسة.

جـ- الشكل

يظهر الجزيئات ذات الحجم المتساوي والتي تختلف في شكلها مثل البروتين الليفي والدائري اختلافاً متبايناً في تحركها نظراً لاختلاف تأثير الاحتكاك وقوى التجارب الإلكتروستاتيكي.

ثانياً : المجال الكهربي Electric field

عند مرور التيار الكهربي لعدة ثوان تنتج حرارة نتيجة لتحول الطاقة الكهربائية إلى طاقة حرارية وهذه الحرارة الناتجة تعمل على تبخير الماء من المحلول المنظم وتكثفه على جدران الـ Jar البارد ويكون معدل التبخير صغيراً في حالة استخدام الفولت المنخفض ويزداد كلما ازداد الفولت، وحيث إن أملاح المحلول لا تتطاير بالتبخير فإنه يزداد تركيز الأملاح على وسط الفصل وبالتالي تقلل من مقاومتها باستمرار لمرور التيار الكهربائي، وعليه يجب أن تختار الظروف المناسبة من حيث الفولت بأن يكون عالياً بالقدر الذي يُعطي أحسن فصل في وقت قصير ولكن لا ينتج حرارة والتي يُحدثها عندها البخر ويُمكن التغلب على مشكلة البخر بوضع الجهاز في الثلاجة.

ثالثاً : المحلول المنظم Buffer

أ- التركيب

المحاليل المنظمة المستعملة عادةً هي الفورمات- الخلات- السترات- البورات- الفوسفات، ويُفضل الفوسفات في فصل البروتينات.

ب- التركيز

تزداد نسبة التيار المحمولة بواسطة المحلول المنظم بزيادة تركيز أيوناته بينما تقل نسبة التيار المحمولة بواسطة العينة وهذا يُقلل من معدل تحركها، وعند التركيز المنخفض فإنه تقل نسبة التيار المحمولة بواسطة المحلول المنظم بينما تزداد نسبة التيار المحمولة بواسطة العينة ومن ثم يزداد معدل

تحركها وتنتج حرارة أقل ولكن يزداد انتشار مكونات العينة بدرجة عالية وبالتالي تقل كفاءة الفصل. والمحلول المنظم ذو التركيز العالي يُؤدي بصفةٍ عامة إلى زيادة مرور التيار ومن ثم تنتج حرارة أكثر وعلى ذلك تستعمل محاليل منظمة لها تركيز يقع في حدود (٠,٠٥- ٠,١٥ مولر).

جـ- درجة الـ pH

تلعب الـ pH دوراً هاماً في تأين المركبات العضوية حيث تزداد درجة تأين الأحماض العضوية بزيادة الـ pH والعكس في حالة القواعد العضوية . وعلى ذلك فإن مدى تحرك المركبات يعتمد على درجة الـ pH. وعادةً تُستعمل محاليل منظمة لها pH يقع في حدود ١- ١١ لتُعطي الفصل المطلوب.

رابعاً: الوسط الدعامي Supporting medium

أ- الورق

يُعتبر الورق دعامة مناسبة جداً لكثير من التجارب وذلك لرخص ثمنه وسهولة استعماله وأهم عيوبه هي اختلاط المناطق مع بعضها.

ب- خلات السيلولوز

يُمكن الحصول على شرائح عالية النقاوة من خلال السيلولوز وتتميز هذه المادة بقابليتها المنخفضة جداً لادمصاص المواد عليها مما يجعلها تُعطي فصلاً واضحاً مع استعمال كميات قليلة من العينة وأهم عيوبها أنها مرتفعة الثمن بالنسبة للورق.

جـ- الجيل

من أكثر الطرق انتشارا وبصفةٍ خاصة في فصل المركبات التي لها نفس الشحنة ولكن تختلف قليلاً في كتلتها ، وفيما يلي الأنواع المختلفة من الجيل:

١- جيل النشا

من أهم عيوبه صعوبة استخلاص المركبات المفصولة منه ويمتاز برخص سعره.

٢- جيل الآجار

هذا الوسط شفاف وبالتالي يُناسب لنوع خاص Photometric scanning وهو رخيص الثمن وسهل الحصول عليه.

٣- جيل الأكريلميد العديد

يُفضل عن المادتين السابقتين لما يلي:

أ- ذو خواص ثابتة على نطاق واسع من الظروف الكيميائية والطبيعية.

ب- يمتاز بإمكانية استخدام أنواع عديدة من المحاليل المنظمة ذات درجات pH مختلفة.

جـ- يُمكن التحكم في حجم المسام الموجودة به Pore size مما يُؤدي إلى فصل أحسن للجزيئات المختلفة الحجم.

د- لا يُوجد عليها أي شحنات كهربائية على مدى واسع من درجات الـ pH وبالتالي يُعتبر خاملاً من الناحية الكيماوية حيث لا يُؤثر على درجة تأين المركبات المراد فصلها على عكس النشا والآجار التي تحمل شحنات سالبة على درجات الحموضة المتعادلة. هذا وما زال الآجار يُستخدم في فصل ودراسة الـ Lipoproteins أما النشا فيُستخدم في فصل ودراسة α-Globulins.

استخدامات الـ Electrophoresis

١- يُستخدم في دراسة مكونات البروتين الفردية في عينةٍ ما.

٢- يُستخدم في حساب Relative mobility.

٣- يُستخدم في حساب الوزن الجزيئي باستخدام SDS.

٤- يُستخدم في الحكم على نقاوة البروتينات أثناء عمليات العزل والتنقية للبروتينات من مصادرها الطبيعية.

٥- يُستخدم كاختبار تأكيدي للنتائج المتحصل عليها من الطرق الأخرى السابقة.

٨- الطرد المركزي العالي Analytical ultracentrifugation

تتميز البروتينات بأوزانها الجزيئية المرتفعة حيث تتراوح ما بين ٢٠ ألف وبضعة ملايين فإذا فرضنا وجود مجموعة من البروتينات في محلول منظم وتتفاوت الأوزان الجزيئية لهذه البروتينات فيما بينها ثم عرضت إلى الطرد المركزي العالي والذي تتفاوت سرعته ما بين ٥٠,٠٠٠- ٦٠,٠٠٠ لفة في الدقيقة الواحدة فإن هذه البروتينات تنفصل عن بعضها متجهةً نحو المركز ولكن بسرعات مختلفة فالبروتين الأكثر وزناً يُطرد نحو المركز أسرع من البروتين الأقل منه وزناً. وعادةً تُزود الأجهزة بجهاز حساس للتصوير يُمكن بواسطته تتبع حركة كل بروتين أثناء إجراء عملية الطرد المركزي.

٩- الفصل على المواد الادمصاصية ذات الشحنات الكهربية Ion exchange chromatography

يُمكن فصل البروتينات المختلفة بنجاح باستخدام المواد الادمصاصية الصناعية ذات الشحنات الكهربية وتُعرف هذه المواد باسم Ion exchange resin وغالباً ما تحمل هذه المواد على السيلولوز أو مشتقاته لزيادة سطح ادمصاصها وزيادة سرعة مرور المحاليل البروتينية بها وهذه المواد الادمصاصية إما أن تكون سالبة أو موجبة ومثال الأولى مادة سالبة الشحنة Carboxy methyl cellulose (CMC) تحمل مجموعة كربوكسيلية نشطة مثال الثانية موجبة الشحنة تحمل مجموعة أمينية نشطة Diethyl amine ethyl cellulose (DEAEC).

تقدير البروتين في الأغذية Determination of protein in foods

١- تقدير البروتين الكلي بطريقة ميكروكلداهل Micro- Kjeldahl method

يتم في هذه الطريقة تقدير النسبة المئوية للنيتروجين الكلي ثم تحويلها إلى بروتين كلي عن طريق ضربها في معامل تحويل النتروجين إلى بروتين، وهذا المعامل يختلف باختلاف نوع البروتين فمثلا يكون معامل تحويل النتروجين إلى بروتين في معظم البروتينات ٦,٢٥ وفي منتجات الألبان ٦,٣٨ في حين في الحبوب ٥,٧. والأساس في هذه الطريقة يتم على ثلاث مراحل هي:

١- مرحلة الهضم

و فيها يتم تحويل المركبات النيتروجينية بالعينة إلى كبريتات أمونيوم $(NH_4)_2\ SO_4$ وذلك عن طريق غليان العينة مع حامض الكبريتيك المركز كما في المعادلة الآتية:

$$2NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

الأبخرة والغازات الناتجة في مرحلة الهضم ضارة بالجهاز التنفسي ولذلك يجب إجراء الهضم داخل خزانة الغازات أو استخدام المصيدة الموجودة بالعمل.

٢- مرحلة التقطير

وفيها يتم تحطيم أو تكسير كبريتات الأمونيوم السابق تكوينها بواسطة الصودا الكاوية المركز (٤٠٪) وتحرير الأمونيا منها عن طريق التقطير بالبخار في نظام مقفل واستقبالها في محلول ٢٪ من حمض البوريك H_3BO_3 كما في المعادلة الآتية:

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow 2NH_4OH + Na_2SO_4$$
$$3NH_4OH + H_3BO_3 \longrightarrow (NH_4)_3BO_3 + 3H_2O$$

٣- مرحلة المعايرة

ويتم فيها معايرة بورات الأمونيوم $(NH_4)_3\ BO_3$ المتكونة من حمض HCl المعلوم القوة وبمعرفة حجم الحامض يُمكن حساب كمية النيتروجين في العينة كما في المعادلة الآتية:

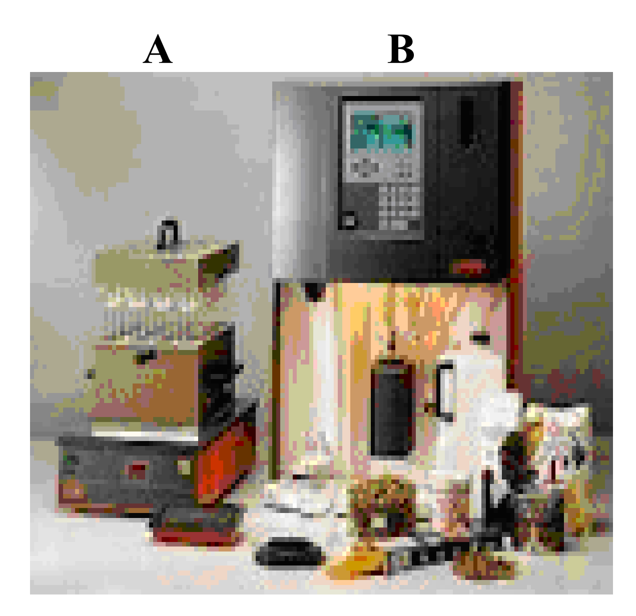
$$(NH_4)_3BO_3 + 3HCl \longrightarrow 3NH_4Cl + H_3BO_3$$

حيث يؤخذ وزنة معلومة من العينة المراد تقدير البروتين بها (٠,٥- ١ جرام) وتوضع في دورق هضم زجاجي ذي عنق طويل ويوضع عليها حمض كبريتيك مركز (١٥ مل) ومسحوق هضم (كبريتات نحاس + كبريتات بوتاسيوم + ثاني أكسيد السيلينيوم) ثم توضع في وحدة الهضم الخاص بجهاز كلداهل (الشكل ٢١ A) وتترك لمدة ٤ ساعات أو حتى تصبح العينة عديمة اللون ثم تبرد.

يضاف إلى العينة المهضومة ماء مقطر حتى يصل الحجم إلى ١٠٠ مل ثم توضع في وحدة التقطير الخاصة بجهاز كلداهل (الشكل ٢١ B) حيث يدفع على العينة محلول هيدروكسيد الصوديوم (٤٠ ٪)

أوتوماتيكيا ثم يدفع أيضا فيها البخار الساخن أوتوماتيكيا ويستمر التقطير ١٠ دقائق ويستقبل المتقطر في حامض البوريك (٢ ٪) المحتوي على دليل مختلط (أحمر الميثيل + بروموكريزول جرين).
تجري عملية المعايرة للسائل المتقطر بواسطة حمض الهيدروكلوريك (١/ ٧٠ عياري) حتى يتغير لون الدليل ثم تحسب النسبة المئوية للنتروجين في العينة ثم تضرب في معامل تحويل النتروجين إلى بروتين.

A B



شكل (٢١) وحدة هضم (A) وتقطير (B) البروتين.

٢- **تقدير النيتروجين اللابروتيني بالأغذية** Determination of non-protein nitrogen in foods

يعتمد هذا التقدير على ترسيب بروتين المادة الغذائية بواسطة حامض الخليك ثلاثي الكلور TCA ثم تقدير النيتروجين في الراشح، مع مراعاة أن النسبة المئوية للنتروجين الناتج لا تضرب في معامل التحويل.
وفيها يؤخذ وزنة معلومة من العينة (١ جرام) ويضاف عليها في دورق مخروطي حمض الخليك ثلاثي الكلور (٢٠ مل) تم ترج لمدة ساعة يعقبها إجراء الطرد المركزي ثم يؤخذ حجم معلوم من السائل المترشح (١٠ مل) ويجرى عليها خطوات الهضم والتقطير والمعايرة كما ذكر سابقا في تقدير البروتين الكلي ثم تحسب النسبة المئوية للنتروجين اللابروتيني.

٣- **تقدير البروتين لونيا بطريقة لوري** .Colorimetric determination by Lawry et al

يتفاعل البروتين مع محلول Folin-ciocalteau ليُعطى لوناً معقداً، اللون المتكون ناتج لتفاعل محلول النحاس القلوي مع البروتين وأيضاً إلى اختزال الفوسفومولبيدات بواسطة التيروسين والتربتوفان الموجودين في البروتين.
حيث يُؤخذ وزنة معلومة من العينة ويستخلص منها البروتين في محلول كلوريد الصوديوم (١ عياري) بالرج لمدة ساعة ثم الطرد المركزي ثم يؤخذ حجم معلوم من الراشح (٠,١- ٠,٢ مل) في أنبوبة اختبار ويُضاف

إليها ماء مقطر حتى يكون الحجم النهائي ١ مل ثم يُضاف ٥ مل من محلول قلوي (١- محلول ٢ ٪ صوديوم بوتاسيوم طرطرات، ٢- محلول ١ ٪ كبريتات نحاس، ٣- يخلط المحلولان ١، ٢ بنسب متساوية مباشرة قبل التفاعل، ٤- محلول هيدروكسيد صوديوم ٠,١ عياري يذاب فيه ٢ ٪ كربونات صوديوم، ٥- يخلط ١ مل من المحلول ٣ مع ٥٠ مل من المحلول ٤ قبل الاستخدام مباشرة) ثم يضاف لمحتويات الأنبوبة ٠,٥ مل من محلول Folin-ciocalteau والرج سريعاً، ويحدث في هذه الحالة تكون لون أزرق والذي يُقاس على طول موجة ٧٥٠ نانوميتر بعد تكونه بـ ٣٠ دقيقة. ويتم عمل منحنى قياسي من البروتين النقي ومنه يُمكن معرفة تركيز البروتين بالعينة.

أسئلة

١- ضع علامة (√) أمام العبارات الصحيحة وعلامة (×) أمام العبارات الخاطئة.

أ- جميع الأحماض الأمينية الداخلة في تركيب البروتين أليفاتية.

ب- جميع الأحماض الأمينية متناظرة عدا الجليسين.

جـ- جميع الأحماض الأمينية ليس لها نشاط ضوئي عدا الجليسين.

د- البروتينات البسيطة هي التي تتحلل مائياً وتنتج أحماضاً أمينية ومواد غير بروتينية.

هـ- الألبيومين والجلوبيولين يذوبان في الماء ومحاليل الأملاح.

٢- أذكر فقط التداخلات التي تتحكم في بناء البروتين.

أ- ....

ب- ....

٣- ما هي رُتب بناء البروتين.

ا- ....

ب- ....

جـ- ....

د- ....

٤- البروتين الليفي أو الخيطي هو ....

....

....

بينما البروتين الحبيبي أو الكروي هو..

....

....

٥- عدد طرق فصل البروتينات في صورة نقية.

....

....

....

....

....

٦- أكمل ما يلي:

أ- يُفسر عملية ترسيب البروتين بواسطة الأملاح...

....

ب- تعرف نقطة التعادل الكهربي للبروتين على أنها..

....

جـ- يعتمد فصل البروتين بالمذيبات العضوية على...

....

د- يعتمد فصل البروتين باستخدام المعادن الثقيلة إلى..

....

٧- تكلم عن العوامل المؤثرة على سرعة انتقال وفصل البروتين كهربائيا

....

....

....

....

....

....

٨- وضح بالمعادلات التفاعلات التي تحدث في خطوات الهضم والتقطير والمعايرة عند تقدير البروتين بطريقة الميكروكلداهل.

....

....

....

....

....

....

....

....

تحليل الأغذية

الكربوهيدرات في الأغذية

الوحدة الثامنة : الكربوهيدرات في الأغذية

الجدارة: التعرف على أهمية الكربوهيدرات في الأغذية وأقسامها وطرق تقديرها.

الأهداف: أن يتعرف المتدرب على أهمية تقدير الكربوهيدرات في الأغذية وتركيبها الكيماوي وأقسامها و طرق تقديرها في الأغذية.

مستوى الأداء المطلوب: أن يصل المتدرب إلى إتقان الجدارة بنسبة ٩٠٪.

الوقت المتوقع للتدريب: ٤ ساعات

الوسائل المساعدة:

- بعض الكتب والمراجع.
- جهاز عرض باستخدام الحاسب.
- بعض الصور والمعلقات ووسائل الإيضاح.

متطلبات الجدارة: الإطلاع على بعض الكتب والمراجع في مجال الكيمياء الحيوية والعضوية بالإضافة إلى بعض التكليفات من مدرب المقرر بعمل بعض التقارير.

المواد الكربوهيدراتية في الأغذية

المواد الكربوهيدراتية عبارة عن مواد عضوية تحتوى على الأكسجين والهيدروجين بنسبة ١ : ٢ أي بنسبة تواجدها في الماء بالإضافة إلى الكربون ولذلك تُسمى بالكربوهيدرات أو أيدرات الكربون ولكن هذه النسبة تختلف أحياناً كما في سكر Rhamanose وهو سكر مثيلي رمزه $CH_3C_5H_7O_5$ وكذلك سكر Deoxyribose ، كذلك فإن هناك بعض المواد غير الكربوهيدراتية تحتوى على كل من الهيدروجين والأكسجين بنفس نسبة تواجدهما في الماء مثل حامض اللاكتيك والخليك وهي لا تخضع إلى المواد الكربوهيدراتية.

وعليه تُعرف الكربوهيدرات بأنها مركبات ألدهيدية أو كيتونية عديدة الهيدروكسيل أو أنها المركبات العضوية التي تنتج عن تحللها مائياً مركبات ألدهيدية أو كيتونية عديدة الهيدروكسيل.

وتُوجد الكربوهيدرات مخزنة في البذور والدرنات بصورة معقدة مثل النشا والأنيلين كما في درنات البطاطس والبطاطا والقلقاس (كورمة) كذلك يُوجد النشا الحيواني (الجليكوجين) في الكبد كذلك تُوجد في الفاكهة بصورة أبسط كما تُوجد في العصارة النباتية والحليب وأنسجة الحيوان والدم.

وتُعتبر الكربوهيدرات أكثر المواد الغذائية في العالم وفرة وأرخصها لإنتاج الطاقة اللازمة للكائن الحي كذلك تُشكل الكربوهيدرات الجزء الأكبر في تغذية الأطفال التي تعتمد على منتجات الحبوب كمصدر أساسي في التغذية.

أهمية الكربوهيدرات في التغذية

١- تُعتبر مصدرا أساسيا لإنتاج الطاقة اللازمة لنشاط الكائن الحي.

٢- يحتاج الجسم للكربوهيدرات للمحافظة على مستوى الدهن داخل الجسم.

٣- تُستخدم في التخلص من بعض المواد الغريبة خلال تكوين مركبات وسيطة يتخلص منها الجسم.

٤- في حالة عدم مقدرة الجسم على تحويل وتمثيل السكر بكفاءة عالية تظهر أعراض مرض السكر. بعض المواد الكربوهيدراتية لها تأثير على بعض البكتريا التي تُوجد في الأمعاء.

٥- تدخل الكربوهيدرات فئ تركيب الهيكل الخارجي لبعض الحيوانات والحشرات مثل مركب الجلوكوز أمين.

٦- تعتمد كثير من الصناعات الغذائية على المنتجات الكربوهيدراتية مثل صناعة البيرة والخميرة والشراب والمربى.

تقسيم الكربوهيدرات

تُقسم تبعاً للمجموعة الفعالة بها إلى سكريات ألدهيدية أو كيتونية وتبعاً لطول السلسلة وقصرها في المركب أو الجزيء إلى:

١- سكريات بسيطة

والمقصود بالسكريات البسيطة هي التي لا يُمكن تحللها مائياً إلى أبسط منها في التركيب وهذه تُقسّم تبعاً لعدد ذرات الكربون في الجزيء إلى سكريات خماسية مثل الأرابينوز- الريبوز- الديوكس ريبوز- الزيلوز والرحمانوز أو سكريات سداسية مثل الجلوكوز- الجلاكتوز والمانوز.

٢- سكريات مركبة

هي التي تنتج عند تحللها مائياً جزيئين أو أكثر من السكريات الأحادية وهي تُقسّم إلى:

أ- السكريات الثنائية

وهى التي تتكون من جزيئين من السكريات الأحادية ومن أمثلتها:

١- السكروز: وهو يُوجد في القصب والبنجر ويتحلل إلى جلوكوز وفركتوز وعملية التحلل هذه تُسمى عملية تحول Inversion وناتج التحلل يُسمى بالسكر المحول Inversion sugar ودرجة الحلاوة تُعتبر أعلى من سكر السكروز نفسه.

٢- اللاكتوز: يتواجد في الحليب وعند تواجد اللاكتوز بدرجةٍ كبيرة في الوجبة الغذائية قد يُسبب وجود غازات في المعدة نتيجة لتخمره بواسطة الميكروفلورا الداخلية ويتحلل اللاكتوز مائياً إلى جلوكوز وجلاكتوز.

٣- المالتوز: ويُسمى بسكر الشعير ويتواجد في البيرة وفى الجلوكوز التجاري ولا يوجد في صورة حرة في الطبيعة وناتج تحلله مائياً جزيئا جلوكوز.

ب- السكريات الثلاثية

ومن أمثلتها الرافينوز وهو يتكون من الجلوكوز، الجلاكتوز والفركتوز وينتج أثناء إنتاج السكروز من البنجر كذلك يتواجد في معظم البقول.

جـ- السكريات العديدة

وفى هذا النوع من السكريات تتكون وحدات عديدة من السكريات الأحادية مرتبطةً ببعضها وتُعطي بتحللها مائياً جزيئات كبيرة من السكريات الأحادية وقد تدخل السكريات الثلاثية تحت هذا القسم في بعض الأحيان . ومن السكريات العديدة الديكسترينات والنشا والجليكوجين وأنواع أخرى من

الصموغ والبكتين والسليلوز والهيمي سليلوز، وتُقسم السكريات العديدة إلى ثلاثة أقسام تبعاً لنوع السكر الأحادي الداخل فئ تكوين الجزيء العديد إلى:

١- Homopolysaccharides السكر الأحادي الداخل في تكوين هذا الجزيء من نوع واحد

٢- Heteropolysaccharides السكر الأحادي الداخل في تكوين هذا الجزيء أكثر من نوع

٣- Nitrogen containing polysaccharides أما هذا القسم فيدخل النيتروجين مع السكر الأحادي في تكوين الجزيء وذلك مثل الجلوكوز أمين الداخل في تكوين الكيتين المكون لجلد الحشرات والكابوريا وجراد البحر.

هذا وتُعطي السكريات الأحادية والثنائية طعماً حلواً كما تذوب في الماء بسهولة وقابليتها للهضم والامتصاص عالية على العكس من السكريات العديدة التي لا تذوب في الماء بسهولة ولكن تحت ظروف معينة يحدث لها تشرب للماء وتنتفخ وتكون غروياً وطعمها ليس حلواً وقابليتها للهضم والامتصاص صعبة إلا بعد تحللها إلى السكريات البسيطة المكونة لها بفعل الإنزيمات المتواجدة في اللعاب والجهاز الهضمي.

استخلاص وتقدير الكربوهيدرات Extraction and determination of carbohydrates

الأساس في عملية تقدير الكربوهيدرات هو استخلاصها من العينات المتواجدة بها يتبع ذلك إزالة المواد الغروية المصاحبة لمستخلص العينة والتي قد تتداخل في التقدير ثم تقدير نسبة الكربوهيدرات بها، وفيما يلي خطوات استخلاص الكربوهيدرات وإعدادها للتقدير:

١- **عملية الاستخلاص** Extraction

عادةً يُؤخذ ١٠ جم عينة ويُضاف إليها ٣٠٠- ٤٠٠ مل من الماء المقطر ويتم الغليان لمدة ١/٢ ساعة على حمام مائي ولمنع أي تحول للسكروز بفعل الأحماض العضوية التي تُوجد في العينة يُضاف إليها كربونات كالسيوم وذلك لكي تُعادل فعل هذه الأحماض بمعنى أن الاستخلاص يتم في وسط متعادل كيميائياً.

وقد يتم الاستخلاص بواسطة الكحول الساخن لإيقاف نشاط الإنزيمات المحللة للكربوهيدرات أو قد يُستخدم الكحول البارد ويجب مراعاة أن يكون الكحول في النهاية (حسب نسبة الرطوبة في العينة) لا يقل تركيزه عن ٧٥٪

وقد يُستخدم جهاز سوكسلت في الاستخلاص وبعد تمام الاستخلاص بالكحول يجري تبخيره إلى قرب الجفاف على حمام مائي وتتم إذابة المتبقي في ماء مقطر حتى يتم تحويل المستخلص من مستخلص كحولي إلى مستخلص مائي.

وفى نهاية عملية الاستخلاص تُنقل كل العينات بما فيها العينة إلى دورق معياري ذي حجم معين ويُكمل إلى العلامة بالماء المقطر مع مراعاة اختيار حجم الدورق المعياري حسب نسبة الكربوهيدرات التقريبية في العينة بحيث يكون تركيز السكر في المستخلص المناسب لطريقة التقدير المتبعة.

٢- عملية الترويق Clarification

تُجرى هذه العملية لمعظم المستخلصات النباتية للمواد الغذائية وذلك لوجود العديد من المركبات المصاحبة للسكريات المستخلصة والتي تتداخل في التقدير ومنها بعض المركبات الدهنية والتانينات وبعض البروتينات والصبغات الذائبة وينحصر التداخل في الآتي:

١- وجود المواد السابقة تعيق عملية الترشيح وتجعلها صعبة جداً نتيجة لتكون مركبات غروية تسد مسام أوراق الترشيح.

٢- وجود المواد الملونة والصبغات يُؤثر في تحديد نقطة التعادل في حالة استخدام طرق التنقيط.

٣- البروتينات تُؤدي إلى إعاقة تكوين بلورات أكسيد النحاس لفعلها الغروي وبذلك تعوق عملية فصلها كمياً عند الترشيح.

٤- بعض هذه المركبات لها نشاط ضوئي وبذلك يصعب استخدام طرق تحويل الضوء المستقطب في التقدير في حالة وجود هذه المواد.

٥- قد تكون بعض هذه المركبات مختزلة وبذلك تتداخل في طرق التقدير المعتمدة على الاختزال.

ويتم الترويق باستخدام خلات الرصاص القاعدية أو المتعادلة أو كربونات الرصاص أو هيدروكسيد الألمونيوم، وتُعتبر خلات الرصاص وهيدروكسيد الألمونيوم أكثر استخداما في ترويق محاليل الخضر والفاكهة، وتعمل على إزالة التانين، البكتين، الفلافونات، الأحماض العضوية كذلك ترسيب معظم البروتينات، ويعيبها عدم قصرها للألوان ولذلك يجب استخدام الفحم النباتي النشط لإزالة الألوان.

٣- عملية الترشيح Filtration

بعد عملية الترويق يجب التخلص من كل الرواسب المتكونة في المحلول السكري وذلك للتأكد من تمام عملية الترويق يتم إضافة خلات الرصاص حتى تنتهي كل العكارة وتترسب في القاع ويصير المحلول رائقاً تماماً في هذه الحالة يتم الترشيح وفى بعض الأحيان تُوجد صعوبة في عملية الترشيح فيُضاف مسحوق التلك على ورقة الترشيح أو استخدام الترشيح تحت تفريغ.

٤- إزالة الرصاص الزائد Deleading

يُوجد هناك زيادة من الرصاص داخل المحلول السكري المرشح ويجب التخلص منه قبل التقدير حيث وجوده يُؤدي إلى:

١- تغير بعض الخواص الضوئية لبعض السكريات.
٢- يتعرض لفعل الاختزال بواسطة السكريات المختزلة عند التسخين.

هناك عدة مواد تُستخدم في إزالة الرصاص من المستخلص السكري ومنها أكسالات البوتاسيوم والصوديوم- كربونات الصوديوم- كبريتات الصوديوم- حمض الكبريتوز المركز- فوسفات ثنائي الصوديوم وكبريتوز الأيدروجين وتُضاف هذه المركبات إلى المستخلص السكري ويُلاحظ تكوين عطارة دليل على ترسيب الرصاص. ويُفضل أكسالات الصوديوم أو البوتاسيوم وذلك لقلة ذوبان بلورات أكسالات الصوديوم أما أكسالات البوتاسيوم فتحتوي على كمية كبيرة من ماء التبلور في جزيئاتها وذلك قد يُؤثر بعض الشيء ويُترك المحلول بعض الوقت لتمام الترسيب ويتم التخلص من الراسب بواسطة الترشيح. ويُجرى الكشف عن آثار الرصاص في المحلول الرائق عن طريق إضافة بلورة من إكسالات الصوديوم فإذا لم يتكون أي عكارة دل ذلك على تمام التخلص من الرصاص وإذا ظهرت أي عكارة تُضاف كمية أخرى من بلورات أكسالات الصوديوم ويُعاد الترشيح مرة أخرى وهكذا حتى يتم ترسيب الرصاص كلياً من المستخلص ويجب الحذر من استخدام كمية كبيرة من الأكسالات وبعد تمام عملية الترشيح يُصبح المحلول جاهزاً للتقدير الكمي، ويُفضل استخدام الأكسالات في حالة استخدام الطرق التي تعتمد على اختزال النحاس في التقديرات الكمية للسكريات ولكن في حالة استخدام كبريتات السيرك Seric يجب الامتناع كلياً عن الأكسالات لأنها تتأكسد بواسطة كبريتات السيرك ويُفضل في هذه الحالة استخدام فوسفات ثنائي الصوديوم كعامل لإزالة الرصاص.

الطرق العامة لتقدير السكريات

عادةً يتم تقدير السكريات المختزلة أولاً ثُم يُجرى تحويل للسكريات غير المختزلة إلى سكريات مختزلة وتُقدر بعد عملية التحويل كسكريات مختزلة والفرق في كمية السكريات المختزلة قبل وبعد عملية التحويل يُعطى السكريات غير المختزلة ومجموع الاثنين معا يُعطى السكريات الكلية. ويتم تقدير السكريات بإحدى الطرق الآتية:

١- تقدير السكريات الكلية بواسطة الرفراكتومتر

يُستخدم لذلك جهاز رفراكتومتر آبي حيث يأخذ نقطة من محلول السكر الخالي من الرصاص وتنقل إلى المنشور الزجاجي للجهاز ويُقدر معامل انكسار هذا المحلول ومن الجداول الخاصة يُمكن معرفة تركيز ونسبة السكر التي تُقابل قيمة معامل الانكسار.

وهذه الطريقة سريعة وتُعتبر تقريبية وتُفيد في مصانع الأغذية والسكر وكذلك تقدير نسبة السكر من قصب وبنجر السكر في الحقل.

٢- تقدير السكريات الكلية بواسطة الأيدرومترات

يُنقل المحلول المحتوي على السكر إلى مخبار مدرج مناسب ثم يستخدم أيدرومتر البركس لمعرفة نسبة السكر في المستخلص وهي أيضاً طريقة سريعة ويجب عمل التصحيح الناتج عن اختلاف درجة الحرارة حتى نحصل على تركيز السكر الصحيح للمستخلص.

٣- الطريقة اللونية باستخدام الفينول وحمض الكبريتيك المركز

يُؤخذ حجم معلوم من المستخلص السكري حوالي ٠,١- ٠,٢ مل ويُضاف إليها ماء مقطر حتى يكون الحجم النهائي ١ مل ثم يُضاف ١ مل من الفينول ٥٪ ثم الرج ثم يُضاف حمض كبريتيك مركز حوالي ٥ مل دفعة واحدة وليس على جدار الأنبوبة والرج سريعاً، ويُستحسن أن تكون الأنابيب واسعة لسهولة الرج والتداول، ويحدث في هذه الحالة تكون لون برتقالي نتيجة تأثير حمض الكبريتيك على السكريات وتكون مركبات الفورفيورال وهيدروكسي ميثيل فورفيورال والتي تتفاعل مع الفينول فتُعطي اللون البرتقالي والذي يُقاس على طول موجة ٤٨٥ نانوميتر في حالة السكريات الخماسية و ٤٩٠ نانوميتر في حالة السكريات السداسية ويتم عمل منحنى قياسي من سكر الجلوكوز أو الريبوز ومنه يُمكن معرفة تركيز السكريات بالعينة.

وهذه الطريقة تُعتبر حساسة جداً لحوالي ٢- ٣ ميكروجرام/ ١ مل لذلك يُمكن استخدامها في تقدير السكر في البول السكري.

٤- تقدير السكريات المختزلة باستعمال محاليل قلوية من النحاس والطرطرات (طريقة Lane-Eynon)

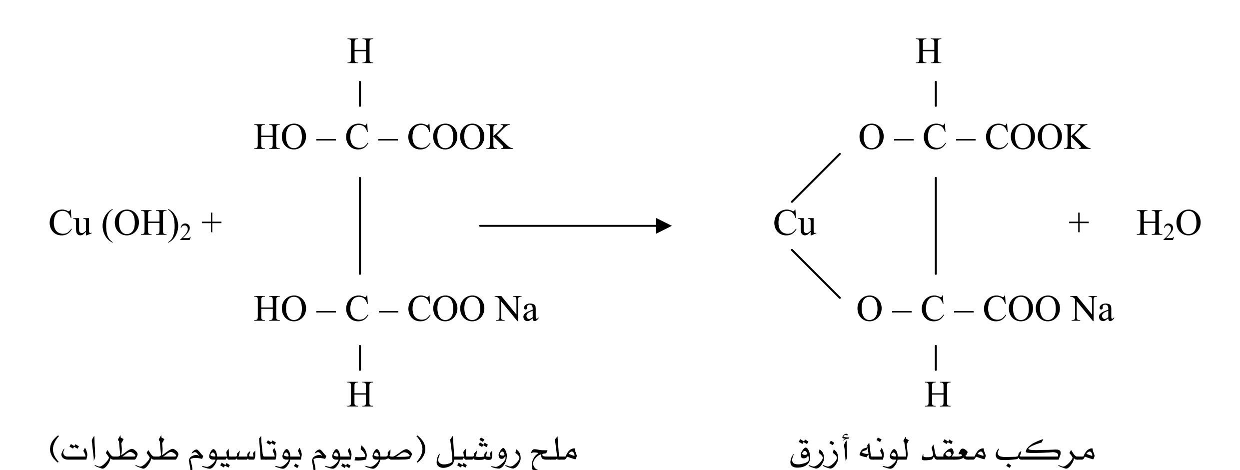
جميع السكريات الأحادية وكذلك بعض السكريات الثنائية مثل المالتوز واللاكتوز لها المقدرة على اختزال المحاليل القلوية لبعض الأملاح المعدنية مثل النحاس، الفضة والزئبق، وهذه التفاعلات تعتمد أساساً على وجود المجموعة المختزلة لجزيء السكر في صورة حرة سواء كانت هذه المجموعة ألدهيد أو كيتون حسب نوع السكر.

وأساس هذا التفاعل يرجع إلى سحب الأكسجين من قاعدة المعدن Metallic base وهو $Cu(OH)_2$ ويترسب الأخير في صورة تحت الأكسيد Suboxide أو في صورة المعدن نفسه وفى الغالب يتأكسد الألدهيد إلى الكربونيل المقابل حسب التفاعل الآتي:

$$\underset{\text{Aldhyde}}{H-\overset{\overset{O}{||}}{C}-H} + 2Cu(OH)_2 \longrightarrow \underset{\text{Acid}}{H-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OH} + \underset{\text{Copper suboxide}}{Cu_2O\downarrow}$$

ونتيجة لفعل القلوية فإن السكريات يحدث لها تكسير في السلسلة الكربونية وينتج مخاليط من مركبات مختلفة وتختلف نسبتها أيضاً سيُوضح هذه التفاعلات فيما بعد، وعموماً فأملاح النحاس هي الأكثر شيوعاً في تقدير السكريات المختزلة والمحلول الشائع الاستعمال هو محلول فهلنج وهو يتكون من محلولين الأول يُسمى فهلنج أ (عبارة عن كبريتات نحاس مذابة في ماء مقطر)، والثاني فهلنج ب (وهو يحتوى على هيدروكسيد الصوديوم وطرطرات الصوديوم والبوتاسيوم) وهو عديم اللون. ويجب تحضير كلٍ منهما على حدة ويتم خلطهما قبل التفاعل مباشرةً وبنسب متساوية حجمياً ويُضاف للمحلول المراد الكشف عن السكريات المختزلة فيه ويُسخن المخلوط لمدة ٢ دقيقتان ويُلاحظ وجود راسب أحمر من أكسيد النحاسوز يُرسب في قاع الدورق المخروطي وتتناسب درجة الراسب وكميته تناسباً طردياً مع كمية السكر المختزل الموجود في العينة، وسوف نُوضح تفاعل فهلنج أ، ب كالآتي:

$$CuSO_4 + 2\,NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$



والمركب المعقد من الطرطرات والنحاس يحدث له تأين في حالة وجود السكر المختزل ويمد البيئة أو وسط التفاعل بأيونات أيدروكسيد النحاس.

نظريات تفسر ما يحدث لجزيء السكر

١- نظرية NEF

١- يأخذ جزيء السكر الموجود في التركيب الحلقي α-D-Glucopyranose جزيء ماء ويتحول إلى السلسلة المفتوحة Polyhydrate alcohol.

٢- يحدث نزع لجزيء الماء من السكر بواسطة عملية Dehydration ويتكون مركب Endiols عن طريق تكوين رابطة مزدوجة بين الكربون ١، ٢.

٣- يحدث فقد لجزيء ماء آخر وتتولد رابطة مزدوجة في جزيء السكر المختزل وتزحف هذه الروابط داخل الجزيء ويُؤدي وجود هذه الروابط المختزلة إلى ضعف الجزيء في أماكن الروابط المزدوجة المتكونة.

٤- يحدث تكسير لجزيء السكر في أماكن الروابط المزدوجة مكوناً ما يُسمى بالشظايا الفعالة Free redical، وهي عوامل مختزلة قوية تتأكسد بواسطة أيون النحاس الذي يختزل مكوناً أكسيد النحاسوز وتستمر هذه العملية لجزيئات السكر الداخلة في التفاعل إلى أن تنتهي كل أيونات النحاس من وسط التفاعل.

α-D-Glucopyranose + H_2O ⟶ HOCHOH – HCOH – HCOH – HCOH – HCOH – H_2COH

Polyhydrate alcohol ↓ - H_2O

1-2 endiol HOCH = COH – HCOH – HCOH – HCOH – H_2COH

Or ↓ - H_2O

2-3 endiol H_2COH –COH = COH – HCOH – HCOH – H_2COH

Or ↓ - H_2O

3-4 endiol H_2COH – HCOH – COH = COH – HCOH – H_2COH

٢- **نظرية** Polyhydrate theory

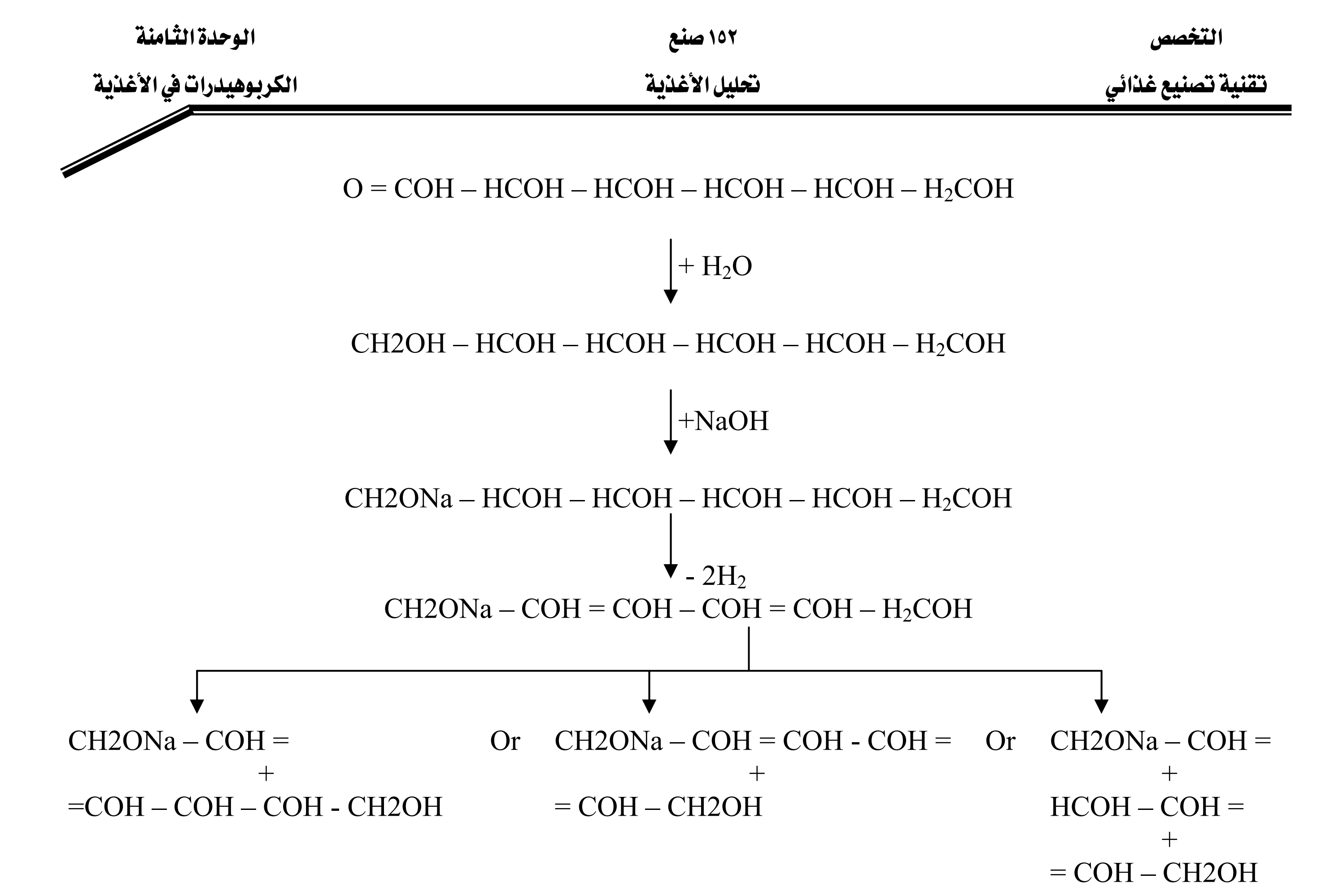
وهى نظرية شائعة الاستعمال لتفسير تأثير قلوية محلول فهلنج على جزيء السكر المختزل ويُمكن تلخيصها في الآتي:

١- تنقسم الرابطة المزدوجة في جزيء السكر على ذرة الكربون رقم واحد بين الكربون والأكسجين ويُمتص جزيء ماء ويتكون مركب Polyhydrate alcohol

٢- المركب الناتج يحدث له تأين بسيط ويتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم مكوناً الملح.

٣- المركب الملحي غير ثابت ويفقد ٢ جزيء ماء من على الكربون ٢، ٣ و ٣، ٥ حسب التفاعل، وتتكون روابط مزدوجة بين ذرات الكربون السابقة.

٤- يحدث كسر في مناطق الروابط المزدوجة وتتكون مركبات فعالة ونشطة كيميائياً وهي خمس نواتج.



وبذلك فإن هذه المواد الفعالة المتكونة بفعل القلوي والحرارة هي مركبات ذات قدرة اختزالية كبيرة وبذلك فإنها تتأكسد بسرعة بفعل أكسيد النحاسيك الذي يختزل إلى أكسيد النحاسوز.

والمركب المعقد من النحاس والطرطرات الزائد يعمل على مد الوسط بأيونات النحاسيك كلما استهلكت في التفاعل مع أجزاء السكر المتكونة بفعل تأثير القلوي والحرارة حتى تنتهي كل أيونات النحاسيك في المخلوط وهيدروكسيد النحاسيك المتكون بفقد جزيء ماء نتيجة التسخين وبالتالي يتكون أكسيد نحاسوز غير ذائب ذو لون أحمر، وبانتهاء كل أيونات النحاس في وسط التفاعل نجد أن أول نقطة من المحلول السكري المختزل بعد ذلك يُسبب اختزال صبغة أزرق الميثيلين ويتحول إلى عديم اللون دليلاً على انتهاء التفاعل

$$Cu(OH)_2 + \text{Sugar Fragments} \longrightarrow CuOH + \text{Oxidezed sugar components}$$

$$2\,CuOH \xrightarrow{\text{Heat}} Cu_2O\downarrow + H_2O$$

مثال

أحسب النسبة المئوية للسكريات المختزلة باستخدام جداول Lane Eynon Table (جدول ٨) لو فرض أن عينة عصير فاكهة وزنها ١٠ جم، أجر استخلاص السكر ونقل المستخلص كمياً إلى دورق معياري سعته ٢٥٠ مل ثم أجر الترويق وإزالة الرصاص الزائد وقدرت السكريات المختزلة بالطريقة السابقة وذلك بتنقيط ١٠ مل من محلول فهلنج فكانت النتائج كالآتي: حجم المحلول السكري في تجربتين كان ٢١,٤ و ٢١,٢ مل على التوالي، احسب النسبة المئوية للسكريات المختزلة في العينة

الحل

متوسط حجم المحلول السكري اللازم لاختزال ١٠ مل من محلول فهلنج

= ٢١,٤ + ٢١,٢ = (٤٢,٦ / ٢) = ٢١,٣ مل

وبالرجوع إلى جداول Lane نجد أن كمية السكر المرتبطة بالحجم ٢١ = ٢٣٥,٨ مل، ٢٢ = ٢٢٥,٥ مل

الفرق بينهم = ٢٣٥,٨ – ٢٢٥,٥ = ١٠,٣ ⇦ ١٠,٣ = ١ مل x = ٠,٣ مل

x = (١٠,٣ × ٠,٣ / ١) = ٣,٠٩ ملليجرام

كمية السكر المقابل لـ ٢١,٣ مل = ٢٣٥,٨ – ٣,٠٩ = ٢٣٢,٧١ ملليجرام/ ١٠٠ مل

كمية السكر المختزلة بالجرامات = (٢٣٢,٧١ / ١٠٠٠) = ٠,٢٣٢٧١ جرام/ ١٠٠ مل

٪ للسكر المختزل = (٠,٢٣٢٧١ × ١٠٠ × ٢٥٠ / ١٠٠ × ١٠) = ٤٨,٢٪

جدول (٨) Lane Eynon لتقدير السكريات المختزلة (مليجرام سكر مختزل لكل ١٠٠ مل محلول).

Sugar solution (ml)	Dextrose	
	10 ml Fehling	25 ml Fehling
15	327	801.0
16	307	751.0
17	289	707.0
18	274	668.0
19	260	633.0
20	247.4	661.5
21	235.8	572.9
22	225.5	547.3
23	216.1	523.6
24	207.4	501.9
25	199.3	482.0
26	191.8	463.7
27	184.9	446.8
28	178.5	431.1
29	172.5	416.4
30	167.0	402.7
31	161.8	389.7
32	156.9	377.6
33	152.4	366.3
34	148.0	355.6
35	143.9	345.6
36	140.0	336.3
37	136.4	327.4
38	132.9	318.8
39	129.6	310.7
40	126.5	303.1
41	123.6	295.9
42	120.8	289.0
43	118.1	282.4
44	115.5	276.1
45	113.0	270.1
46	110.6	264.3
47	108.4	258.8
48	106.2	253.5
49	104.1	246.4
50	102.2	243.6

٥- طريقة Shaffer and Hartman **لتقدير السكريات المختزلة**

وهنا يتم تقدير النحاسيك المختزل حجمياً وهي تتوقف على عكسية التفاعل الآتي:

$$2\,Cu^{++} + HI \longrightarrow Cu_2\,I_2 + I_2$$

وفى الوسط الحمضي الضعيف يتجه التفاعل كلياً إلى اليمين أما في وجود كمية زائدة من الأكسالات فإن التفاعل يتجه كلياً للشمال بحيث يُمكن تقدير أيون النحاسوز حيث إن الأكسالات تتحد مع أيونات النحاسيك مكونةً معقداً وعلى ذلك يُمكن تطبيق هذه الطريقة للتقدير المباشر لأكسيد النحاسوز المتولد من اختزال محلول فهلنج (كمية زائدة) في وجود أيونات النحاسيك حيث إن اليود المتولد من مخلوط من اليود واليودات في وسط حمضي يُؤكسد أيون النحاسوز إلى نحاسيك وذلك بعد إضافة كمية من الأكسالات لجعل التفاعل يتجه كلياً إلى الشمال ويُمكن تمثيل التفاعلات كما يلي:

$$Cu\,(OH)_2 + R - \overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}} - H \longrightarrow Cu\,(OH\,) \longrightarrow Cu_2O \downarrow$$

$$KIO_3 + 5\,KI + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow 3\,I_2 + 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O$$

$$Cu_2O + H_2SO_4 \longrightarrow Cu_2SO_4 + H_2O$$

$$Cu_2SO_4 + I_2 + K_2SO_4 \longrightarrow 2\,CuSO_4 + 2\,KI$$

أما اليود الزائد فيتم تنقيطه بواسطة الثيوكبريتات العيارية:

$$2\,Na\,I + Na_2S_4O_6 \longrightarrow 2\,Na_2\,S_2\,O_3 + I_2$$

والفرق بين حجم الثيوكبريتات اللازم لاختزال اليود المتولد في غياب السكر (تجربة البلانك) وحجم الثيوكبريتات اللازم لاختزال اليود المتولد في وجود السكر يُعادل النحاس المختزل بواسطة السكر.

٦- طريقة Munson and Walker **لتقدير السكريات المختزلة**

تعتمد هذه الطريقة على أساس اختزال أيونات النحاس في حجم معين من محلول فهلنج بواسطة السكريات المختزلة تحت ظروف قياسية ويجب اتباع خطوات التقدير بالضبط حيث إن معدل الاختزال يتوقف على حسب ظروف التجربة ويتم وزن أكسيد النحاسوز Cu_2O المتكون ومن جداول خاصة يُمكن معرفة نسبة السكر بالعينة.

٧- تقدير السكريات الكلية (المختزلة وغير المختزلة) Determination of total sugars (Reducing and non-reducing sugars)

في هذه الحالة يجب تحليل السكريات غير المختزلة مثل السكروز الموجود بمستخلص العينة وذلك بواسطة الحامض أو الإنزيم أو كلاهما معاً ثم تُقدر السكريات المختزلة الكلية بعد التحليل

ويطرح منها قيمة السكريات المختزلة المقدرة قبل عملية التحليل ويضرب الناتج في ٠,٩٥ وذلك للحصول على السكريات غير المختزلة بالعينة. ويتم تقدير النشا في الخطوات التالية كما يلي:

أولاً: التحليل المائي للسكروز بالحامض

يضاف لحجم معلوم من مستخلص العينة الخالي من الرصاص (٥٠ مل) في دورق مخروطي ١٠ مل حامض هيدروكلوريك ٢٠٪ ثم يسخن المخلوط على ٧٠°م لمدة ٢٠ دقيقة في حمام مائي مع الرج من وقتٍ لآخر ثم يبرد الدورق لدرجة حرارة الغرفة ثم يعادل بواسطة هيدروكسيد الصوديوم (٥٠٪) في وجود دليل الفينول فيثالين، وفي النهاية تكمل محتويات الدورق إلى ١٠٠ مل بالماء المقطر (هذا المحلول جاهز لتقدير السكريات المختزلة الكلية).

ثانياً: طريقة التقدير

يجرى التقدير بواسطة Lane-Eynon باستخدام ١٠ أو ٢٥ مل من محلول فهلنج أ، ب كما سبق في تقدير السكريات المختزلة ثم يتم حساب السكريات المختزلة الكلية بعد عملية التحليل المائي بالحامض كالآتي:

٪ للسكريات الغير مختزلة = (٪ للسكريات الكلية - ٪ للسكريات المختزلة) × ٠,٩٥ على أساس سكروز

$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow[\text{Heat}]{H^+} 2\,C_6H_{12}O_6$$

342 (Sucrose) 360 (Glucose)

× 1

$$\times = \frac{٣٤٢}{٣٦٠} = ٠,٩٥$$ وهو معامل تحويل السكروز الغير مختزل إلى سكر الجلوكوز المختزل

٨- **تقدير السكريات الألدهيدية** Determination of aldoses sugars

تُسمى بالطريقة الأيودومترية Iodometric method وتعتمد هذه الطريقة على أكسدة السكريات الألدهيدية بواسطة اليود في الوسط القلوي حيث يتأكسد السكر الألدهيدي إلى الحامض المقابل له في وجود زيادة من اليود والتي يتم معايرتها بواسطة محلول الثيوكبريتات وتُكافئ كمية اليود المستهلكة في التفاعل كمية السكر الموجود بالعينة وتمتاز هذه الطريقة بتقدير السكريات الألدهيدية فقط في وجود السكريات الكيتونية لأن اليود لا يُؤكسدها.

٩- تقدير النشا في الأغذية Determination of starch in foods

يعتمد هذا التقدير على التخلص من السكريات البسيطة والأحادية من العينة بواسطة الماء ثم يُجرى التحليل بالحامض للسكريات العديدة (النشا) وبعد ذلك يتم تقدير السكريات المختزلة ويُضرب الناتج في المعامل ٠,٩ ويُمكن الحصول على نسبة النشا في العينة.

حيث يُؤخذ ٣ جم من العينة المطحونة جيداً في دورق مخروطي سعة ٢٥٠ مل ويُضاف إليها ٥٠ مل ماء مقطر بارد وتُقلب المحتويات لمدة ساعة ثم تُرشح المحتويات وتُغسل جيداً بالماء المقطر (حوالي ٢٥٠ مل) وتنقل المادة المتبقية على ورقة الترشيح إلى دورق آخر سعة ٥٠٠ مل وذلك بواسطة ٢٠٠ مل ماء مقطر ثم يُضاف إلى الدورق ٢٠ مل حمض الأيدروكلوريك ويُركب المكثف العاكس ويبدأ في الغليان ويستمر في ذلك لمدة ٢,٥ ساعة بعد ذلك تُبرد محتويات الدورق إلى درجة حرارة الغرفة ثم تُعادل بواسطة ص أ يد ٥٠٪ ثم تُنقل إلى دورق معياري سعة ٢٥٠ مل ويُكمل إلى العلامة بالماء المقطر ويتم الترشيح ويقدر فية السكريات المختزلة بواسطة طريقة Lane-Eynon أو أي طريقة أخرى.

يُمكن معرفة ٪ للنشا في العينة من المعادلة التالية:

٪ للنشا = ٪ للجلوكوز بعد التحليل X ٠,٩

تقدير الألياف الخام Determination of crude fiber

يُمكن تعريف مصطلح الألياف الخام بالمادة الغذائية بأنه عبارة عن الجزء المتبقي من العينة وذلك بعد عملية الهضم بالحامض المخفف متبوعاً بالهضم بالقلوي المخفف. ويُستخدم لذلك عادةً حامض الكبريتيك والصودا الكاوية على التوالي، هذا ويُعتبر محتوى المادة الغذائية من الألياف الخام دليلاً على نسبة المادة غير القابلة للهضم بالعينة ومقدار ما تحويه العينة من السيلولوز واللجنين ولذلك فإن هذا التقدير يُجرى بالنسبة للأغذية ذات الأصل النباتي أما وجود الألياف الخام في بعض الأغذية الحيوانية مثل اللحوم المفرومة فهذا دليل على إضافة بعض المواد النباتية إليها.

أهمية تقدير الألياف الخام

١- تُفيد في تحديد سعر الخضروات حيث يقل السعر كلما زاد محتواها من الألياف الخام.

٢- تُعتبر أحد عوامل الجودة الظاهرية في الخضروات مثل الباميا والفاصوليا الخضراء، كذلك تُحدد درجة النضج المناسبة للعمليات التصنيعية المختلفة.

٣- تلعب دوراً أساسياً في تحديد القيمة الغذائية للعينة حيث تزيد القيمة الغذائية بانخفاض محتوى الألياف الخام بها.

٤- تُفيد في كشف حالات الغش أو إضافة المنتجات النباتية إلى بعض الأغذية ذات المصدر الحيواني أو في تقدير مدى المطابقة للمواصفات القياسية.

٥- تُساعد على تحديد نسبة الاستخلاص في منتجات الحبوب حيث يرتفع محتوى الألياف الخام بزيادة نسبة الاستخلاص في المطحن.

٦- تُعتبر ذات دلالة هامة بالنسبة لأعلاف الدواجن والأسماك والحيوانات حيث يقل معامل الهضم والاستفادة من العليقة بارتفاع نسبة الألياف الخام بها.

ولكن ظهر أخيراً في مجال تكنولوجيا الأغذية مصطلح جديد يُطلق عليها الألياف الغذائية الخام Dietary crude fiber وهو يدل على الاهتمام الذي تم توجيهه في مجال الألياف الخام وعلاقة ذلك بالناحية الصحية للإنسان وكذلك علاقة الألياف الخام بالوقاية من بعض الأمراض وزيادة معدل الاستفادة من الوجبات الغذائية، ولقد زاد الاهتمام بمجال الألياف الخام الغذائية ويُوصى حالياً بأن أي مادة غذائية لابد من احتوائها على نسبة معينة من هذه الألياف وعادةً يُضاف فيها بعض الأحيان ولأغذية بعض الفئات الحساسة نسبة من هذه الألياف ويُستخدم لذلك مثلاً الردة الناتجة من القمح Wheat bran حيث تُستخدم الآن في صورة أقراص Tablets.

طرق تقدير الألياف الخام

١- تقدير الألياف بطريقة AOAC

ويتم التقدير تبعا للخطوات الآتية:

١- توزن كمية مناسبة من العينة وتُوضع في دورق مخروطي سعة ٧٥٠ مل ويُضاف إليها ٢٠٠ مل حمض كبريتيك مخفف (١,٢٥٪) ويتم تركيب المكثف العاكس الهواء Air refluxing condenser .

٢- يوضع الدورق ومحتوياته على اللهب بحيث يبدأ الغليان في حدود ٢ دقيقتين ويستمر في ذلك لمدة ٣٠ دقيقة مع مراعاة تحريك الدورق من وقتٍ إلى آخر بحيث تظل مكونات العينة داخل الحمض خلال مرحلة الهضم.

٣- يتم ترشيح المحتويات خلال قماش الترشيح المثبت في قمع مثقب (قمع بوخنر) وتُغسل المحتويات جيداً بالماء الساخن وذلك لإزالة كل آثار الحمض من العينة.

٤- يتم نقل محتويات العينة من على قماش الترشيح إلى الدورق المخروطي ويُراعى النقل الكمي (أي نقل كل محتويات العينة دون فقد) ثم يُضاف إليها ٢٠٠ مل من محلول الصودا الكاوية (١,٢٥٪) الساخنة وتُترك عملية الهضم بالقلوي لمدة ٣٠ دقيقة كما سبق في حالة الهضم بالحمض مع مراعاة التحريك من وقتٍ إلى آخر منعاً لالتصاق بعض مكونات العينة بجدار الدورق المخروطي خلال مرحلة الهضم.

٥- في نهاية مرحلة الهضم بالقلوي يتم الترشيح والغسيل بالماء الساخن لإزالة كل آثار الصودا الكاوية المتبقية من العينة (يُستبدل على ذلك باستعمال دليل الفينول فيثالين).

٦- بعد التأكد من تمام إزالة كل آثار القلوي تُنقل العينة نقلاً كمياً إلى بوتقة جوتش والتي سبق إعدادها كما يلي:

إعداد بوتقة جوتش Preparation of Gooch crucible

بوتقة جوتش تُستخدم عادةً في تقدير الألياف الخام وهي بوتقة من الصيني ولها قاع كاذب (مثقب) وتتحمل درجات الحرارة العالية المستخدمة في الترميد (٥٥٠- ٦٠٠°م) ويتم إعدادها لتغطية الثقوب بطبقة من الأسبستس يُطلق عليها Gooch grade asbestos وهي ذات ألياف متوسطة Medium fiber وتتم غسيله أولاً بحمض الأيدروكلوريك (يُنقع في الحمض المركز لمدة ٨ ساعات) ثم يُغسل جيداً بالماء وبعد ذلك يتم حرقه Acid washed and ignited على درجة حرارة الترميد ويكون بعد المعاملة بالحرارة جاهزاً للاستخدام.

أ- يتم وضع طبقة من الأسبستس السابق تحضيره من قاع بوتقة جوتش وذلك في صورة طبقة رقيقة ولكن تُسد جميع ثقوب قاع البوتقة.

ب- يتم وزن البوتقة وما بها من الأسبستس ثم تُوضع في الفرن على درجة ٢٥٠°م ويُعاد الوزن بعد أن تُبرد حتى يثبت وزن البوتقة وما بها من أسبستس.

جـ- يُسجل هذا الوزن.

٧- يتم نقل العينة الخالية من آثار القلوي على طبقة الأسبستوس Asbestes الموجودة بداخل بوتقة جوتش ويُراعى النقل الكمي للعينة وتُغسل بالماء الساخن.

٨- يتم غسيل المحتويات بحوالي ١٠٠ مل كحول إيثايل.

٩- يتم تخفيف البوتقة ومحتوياتها على درجة ١٠٠ - ١١٠°م فئ مجفف كهربي (فرن) حتى يثبت الوزن (وزن البوتقة + الأسبسنس + العينة).

١٠- يتم نقل البوتقة إلى فرن الترميد ويتم الترميد على درجة حرارة ٥٥٠- ٦٠٠°م لمدة ٢٠ دقيقة.

١١- تُستخرج البوتقة وتُوضع في مجفف زجاجي حتى تبرد ويُسجل الوزن.

١٢- يتم حساب النسبة المئوية للألياف الخام من المعادلة الآتية:

$$\text{٪ للألياف الخام} = \frac{\text{الوزن قبل الترميد} - \text{الوزن بعد الترميد}}{\text{وزن العينة الأساسي}} \times ١٠٠$$

أو = (الفقد في العينة بعد الترميد ÷ وزن العينة المأخوذة) × ١٠٠

ملحوظات على تقدير الألياف الخام:

١- الألياف الخام تقدير لمجموعة من المواد مثل السيلولوز واللجنين والهمسليلوز وليس لمحتوى المادة الغذائية لمركب واحد محدد ولذلك يُطلق عليه تقدير مطلق.

٢- يجب توحيد ظروف الاختبار حتى يمكن الحصول على نتائج متطابقة ويشمل ذلك (قوة الحمض- القلوي- زمن الهضم- شدة الغليان- شكل دورق الهضم .... إلخ).

٣- يجب أن تكون العينة خالية من الدهن لأن وجوده يُؤدي إلى ارتفاع قيمة الألبان الخام المتحصل عليها ولذلك يُفضل إجراء هذا التقدير على العينة الناتجة من تقدير الدهن كذلك الصودا الكاوية يجب أن تكون خالية من الكربونات.

٤- قد يُستخدم في بعض الأحيان مساعدات الترشيح بالإضافة إلى التفريغ وقماش الترشيح لأنها أصعب عملية في التقدير (الترشيح) عادة ١٠٪ كبريتات بوتاسيوم 10% K_2SO_4 أو الأسبستس المعامل Treated asbestos.

٥- القماش المستخدم في الترشيح يُفضل أن يكون من النوع المحتوي على ٤٥ فتلة في البوصة المربعة (قماش كتان).

٦- أثناء الهضم يحدث أكسدة وتحلل لمكونات الألياف الخام من السيلولوز واللجنين.

العوامل التي تُؤدي إلى زيادة القيم الناتجة

١- زيادة كبر حجم مكونات العينة (Coarse sample).

٢- زيادة نسبة الدهن في العينة.

٣- عدم تمام الهضم بالطريقة السليمة والوقت المناسب (حامض وقلوي).

٤- استخدام قماش ترشيح ضيق المسام.

٥- التصاق بعض جزيئات العينة بجدار دورق الهضم.

٦- معادلة حمض الكبريتيك بدلاً من الترشيح في نهاية مرحلة الهضم بالحامض.

العوامل التي تُؤدي إلى الحصول على نتائج منخفضة

١- صغر حجم مكونات العينة Fine particles.

٢- زيادة مدة الهضم ومعدل الغليان (غليان شديد Vigorous boiling).

٣- تأخير عمليات الترشيح بعد الهضم.

٤- زيادة سعة المسام في قماش الترشيح (واسع المسام).

كيفية التغلب على مشكلة الترشيح

حيث تتم معاملة العينة بالحامض والقلوي مع الغليان فينتج بسبب ذلك محاليل لزجة صعبة المرور خلال أوساط الترشيح المعروفة وخاصةً الأغذية أو العينات الغنية في البروتين مثل الكتان- الفول السوداني ...... الخ، لذلك تُستخدم الأقمشة كوسط للترشيح وكذلك التفريغ وهذا بالطبع يجعل من الصعب استعمال نفس القماش ونفس المواصفات في جميع المعامل مما يُؤدي إلى عدم تطابق النتائج المتحصل عليها ويصعب مقارنتها ويُمكن التغلب على ذلك عن طريق:

١- إضافة ٠٥ جرام من الأسبستس المعامل Treated asbestos إلى العينة قبل الهضم في بعض الحالات.

٢- بالنسبة للبروتين يُفضل المعاملة بإنزيم الببسين Pepsin لجعل البروتين أكثر ذوبانا.

أثبتت الدراسات أن الشروط المثالية لتقدير الألياف الخام وذلك للحصول على نتائج متطابقة Reproducible results تكون الآتي:

١- الدورق ٥٠٠- ٦٠٠ مل (السعة).

٢- مكثف مائي عاكس Running water condenser.

٣- قماش للترشيح بعد الهضم بالحامض.

٤- التسخين بالكهرباء وليس باللهب Electric heating.

٥- بوتقة جوتش للترشيح النهائي Gooch crucible for final filtration.

٦- يوجد حالياً بعض الأجهزة المصممة بطريقة خاصة لتقدير الألياف الخام في علائق الحيوانات تسمح بتقدير أكثر من عينة في نفس الوقت.

التغلب على طول زمن الهضم

من المعروف أن زمن الهضم بالحامض والقلوي يصل إلى ساعة كاملة ولذلك اقترح زيادة تركيز حمض الكبريتيك إلى ٠.٦٤ عياري للحمض، ٠.٧٨ عياري للصودا الكاوية وذلك يُؤدي إلى اختصار زمن الهضم إلى ١٠ دقائق فقط بدلاً من ٣٠ دقيقة.

وفى عام ١٩٥٢ استطاع الباحثان Van de Kamer and Van Ginkel أن يُقدما طريقة سريعة لتقدير الألياف الخام في الحبوب تعتمد على أساس الهضم في محلول مكون من حمض Trichloroacetic acid (TCA)، حمض النيتريك Nitric، حمض الخليك Acetic acid وذلك لمدة ٣٠ دقيقة حيث يقوم هذا المحلول بإذابة كاملة لكلٍ من النشا Starch، البروتين Protein، اللجنين Lignin ومعظم السكريات

الخماسية Pentosans ولكنه له ميزة Advantage كبيرة حيث لا يُهاجم السيلولوز Cellulose أو الدهن. ويتم تحضير هذا المخلوط أو Reagent كما يلي:

١- يُذاب ٥٠ جم من حمض TCA في ١ إلى ١,٥ لتر من ٧٠ ٪ حمض خليك.

٢- يُضاف إلى المخلوط السابق ١٢٤ مل من حمض النيتريك ٦٥ ٪.

٣- بعد التقليب الحذر يتم التخفيف إلى ٢ لتر بواسطة حمض الخليك ٧٠ ٪.

وتُستخدم هذه الطريقة بكثرة مع منتجات الحبوب دقيقة الحبيبات Fine particles مثل الدقيق- الردة- أغذية الأطفال والأغذية الأخرى المنخفضة في محتواها من الألياف الخام. ويتم معاملة العينة بهذا المحلول والهضم لمدة ٣٠ دقيقة ثم يتم استخلاص الدهن من العينة بواسطة Ethyl ether والمتبقي يُمثل الألياف الخام يتم ترشيحه ثم يُذاب في حمض كبريتيك مركز ويتم أكسدته باستخدام الـ Dichromate.

٢- **تقدير الألياف الخام بطرية ويندي** Weende

الأساس العلمي

تعتمد هذه الطريقة على إذابة وانحلال المركبات اللاسيلولوزية Non- cellulose بواسطة محلول حمض الكبريتيك المخفف ومحلول هيدرورڪسيد البوتاسيوم المخفف.

المحاليل

١- محلول حامض الكبريتيك (١,٢٥ ٪ أو ٠,٢٥٥ عياري) = ١٢,٥ جرام من الحمض المركز تخفف إلى ١٠٠٠ مل بالماء المقطر.

٢- محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (١,٢٥ ٪ أو ٠,٢٢٣ عياري) = ١٢,٥ جرام من KOH تذاب في الماء المقطر وتخفف إلى ١٠٠٠ مل.

الأجهزة

١- جهاز فيوري Fiwe لاستخلاص الألياف الخام (شركة Velp).

٢- بواتق زجاجية Jena ذات مسام ٠,٤٥مليميتر.

تحضير العينة

يجب مراعاة الشروط الآتية في هذه الطريقة عند تحضير العينة:

١- يجب أن تكون العينة مجففة وناعمة حتى تمر من منخل فتحته ١ مليمتر (١٨ مش).

٢- تجفف العينة في فرن على ١٠٥- ١١٠ م أو على ٧٠ م في فرن تحت تفريغ، أما إذا كان التجفيف بالحرارة المرتفعة يغير من طبيعتها فبالإمكان تجفيدها Freeze drying قبل الطحن.

٣- إذا كانت نسبة الدهون في العينة تبلغ أكثر من ٥٠ ٪ فيجب نزع الدهن قبل طحنها.

٤- إذا كانت العينة بالغة النعومة ويخشى أن تسد ذراتها فتحات البوتقة فيمكن إضافة مادة السيلايت Celite إلى البوتقة قبل وزنها.

خطوات التقدير

١- زن ١ جرام من العينة بدقة في كل من الست بواتق الزجاجية ويرمز لهذا الوزن بـ F0.

٢- ضع البواتق الست في مكانها المخصص بينما تكون اليد الرافعة للجهاز في الوضع العلوي.

٣- أنزل اليد الرافعة وثبتها في الوضع السفلي، ويجب أن تكون البواتق مثبتة بإحكام.

٤- افتح الماء واضبط معدل السريان بحوالي ٢ لتر في الدقيقة.

٥- شغل الجهاز وتأكد من إضاءة لمبة التشغيل.

٦- أضف ١٥٠ مل من الحامض الذي سبق تسخينه حتى الوقت المطلوب لبدء الغليان.

٧- أضف ٣- ٥ نقط من الأوكتانول كمضاد للرغوة.

٨- دع محلول الحامض يغلي لمدة ٣٠ دقيقة بالضبط.

٩- شغل طلمبة التفريغ لصرف محلول الحمض إلى المجاري.

١٠- اغسل ثلاث مرات بحوالي ٣٠ مل من الماء المقطر الساخن وقلب العينة بتشغيل الهواء المضغوط.

١١- أضف ١٥٠ مل من محلول القلوي الذي سبق تسخينه ثم أضف ٣- ٥ نقطة من الأوكتانول.

١٢- دع المحلول القاعدي يغلي لمدة ٣٠ دقيقة بالضبط.

١٣- رشح واغسل كما في الخطوة ١٠.

١٤- اغسل بالماء المقطر البارد ثم بالأسيتون ثلاث مرات (٢٥ مل في كل مرة) وقلب العينة بواسطة الهواء المضغوط.

١٥- انقل البواتق إلى فرن التجفيف (١٠٥- ١١٠ ^{o}م) لمدة ساعة أو حتى ثبات الوزن، ضعها في المجفف الزجاجي حتى تبرد ثم اوزن (F1).

١٦- أنقل البواتق إلى فرن الحرق (٥٥٠ ^{o}م) لمدة ثلاث ساعات ثم زنها بعد التبريد في المجفف الزجاجي (F2).

١٧- احسب النسبة المئوية للألياف الخام من المعادلة الآتية:

$$\text{٪ للألياف الخام} = \frac{F1 - F2}{F0} \times ١٠٠$$

أسئلة

١- ترجع أهمية الكربوهيدرات الغذائية إلى:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

د- ....

هـ- ....

و- ....

٢- الأقسام الرئيسة للكربوهيدرات في الأغذية هي:

أ- ....

ب- ....

٣- علل لما يأتي:

أ- استخلاص الكربوهيدرات في وسط متعادل.

....

ب- استخلاص الكربوهيدرات بواسطة الكحول الساخن.

....

جـ- إجراء عملية الترويق لمعظم مستخلصات المواد الغذائية النباتية المحتوية على الكربوهيدرات.

....

د- إضافة مسحوق التلك على ورقة الترشيح عند ترشيح المستخلصات المائية للكربوهيدرات.

....

هـ- ضرورة التخلص من الرصاص الزائد داخل المحلول السكري المرشح.

....

٤- بالمعادلات فقط وضح ما يحدث لجزيء الجلوكوز نتيجة تفاعله مع المحاليل القلوية بنظرية NEF.

....

....

....

....

٥- أحسب النسبة المئوية للسكريات المختزلة باستخدام جداول Lane Eynon لو فرض أن عينة مربى وزنها ٥ جم، أجري استخلاص السكر ونقل المستخلص كمياً إلى دورق معياري سعته ١٠٠٠ مل ثم أجرى الترويق وإزالة الرصاص الزائد وقدرت السكريات المختزلة بتنقيط ١٠ مل من محلول فهلنج فكانت النتائج كالآتي: حجم المحلول السكري في تجربتين كان ٢٠,٤ و ٢١.مل على التوالي، احسب النسبة المئوية للسكريات المختزلة في العينة

....

....

....

....

....

....

٦- ترجع أهمية تقدير الألياف الخام إلى:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

د- ....

هـ- ....

٧- من العوامل التي تُؤدي إلى زيادة قيم الألياف الخام أثناء التقدير هي:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

د- ....

٨- ما هي الشروط الواجب مراعاتها عند تحضير العينة لتقدير الألياف الخام بها.

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

د- ....

تحليل الأغذية

الزيوت والدهون في الأغذية

الوحدة التاسعة : الزيوت والدهون في الأغذية

الجدارة: التعرف على أهمية الزيوت والدهون في الأغذية وأقسامها وطرق تقديرها.

الأهداف: أن يتعرف المتدرب على أهمية تقدير الزيوت والدهون في الأغذية وتركيبها وخواصها الكيماوية والطبيعية وأقسامها والفساد الذي يعتريها ومضادات الأكسدة و طرق تقديرها في الأغذية.

مستوى الأداء المطلوب: أن يصل المتدرب إلى إتقان الجدارة بنسبة ٩٠٪.

الوقت المتوقع للتدريب: ٤ ساعات

الوسائل المساعدة:

- بعض الكتب والمراجع.
- جهاز عرض باستخدام الحاسب.
- بعض الصور والمعلقات ووسائل الإيضاح.

متطلبات الجدارة: الإطلاع على بعض الكتب والمراجع في مجال الكيمياء الحيوية والعضوية بالإضافة إلى بعض التكليفات من مدرب المقرر بعمل بعض التقارير.

الزيوت والدهون في الأغذية Fats and oils in foods

يُطلق هذا الاسم على مجموعة المركبات والمواد العضوية التي تختلف عن بعضها من ناحية الخواص الكيميائية ولكنها تتفق في بعض الخواص منها:

١- قابلة للذوبان في المذيبات العضوية والتي تُسمى بمذيبات الدهون ومنها كحول الإيثايل الساخن، الكلوروفورم، رابع كلوريد الكربون، الإيثير البترولي، الهكسان والأسيتون.

٢- جميعها قابلة للاستفادة بواسطة الكائنات الحية وتُستخدم في إنتاج الطاقة والزائد منها يُخزن داخل الجسم لحين الحاجة إليه.

وتحتوى معظم الليبيدات على الأكسجين والهيدروجين والكربون والبعض الآخر منها يحتوى على النيتروجين والفوسفور، وتشمل الليبيدات الأسترولية، الأحماض الدهنية وخاصةً ذات الوزن الجزيئي العالي وإستراتها وخاصةً مع الجليسرول وأميدات الأحماض الدهنية، ومعظم الليبيدات تكون في الحالة الطرية Soft solid أو السائلة Liquid عند تخزينها على درجة حرارة الغرفة ويصعب بلورتها، وتُعرف الدهون من الناحية الكيميائية بأنها عبارة عن أسترات أو جليسريدات الأحماض الدهنية ومشتقاتها مع الجليسرول.

تقسيم الدهون

تُقسم الدهون إلى أقسام تجمع المجموعات المتشابهة كيميائياً ويُجرى التقسيم على أساس نواتج التحلل المائي إلى ما يلي:

١- الليبيدات البسيطة Simple lipids

وهى المركبات الدهنية التي تُعطي بتحللها مائياً أحماضاً دهنية أليفاتية وجليسرول، ويقع تحت هذه المجموعة:

أ- الزيوت والدهون

وهى أسترات متعادلة للجليسرول مع الأحماض الدهنية لكن التفرقة بين الزيوت والدهون على أساس حالتها من السيولة أو الصلابة، حيث على درجة حرارة الغرفة تكون الزيوت سائلة بينما الدهون تكون صلبة.

ب- الشموع

وهي عبارة عن أسترات متعددة لكحولات أحادية ذات وزن جزيئي عال جداً مع الأحماض الدهنية.

٢- الليبيدات المركبة Compound lipids

وهى المركبات الدهنية التي تُعطي عند تحللها مائياً أحماضاً دهنية أليفاتية وجليسرول ونواتج أخرى، وأحياناً تُعرف على أنها ليبيدات بسيطة مرتبطة مع جزيئات أخرى غير ليبيدية، وتُقسم إلى ما يلي:

أ- الفوسفوليبيدات

وهي تُعطي عند تحللها مائياً بالإضافة إلى الأحماض الدهنية والجليسرول أيضاً حمض الفوسفوريك وبعض الأمينات ومنها:

١- حمض الفوسفاتيدك: وهو عبارة عن جليسريد يتركب من ١ جزيء من حمض الفوسفوريك مع ٢ جزيء من الأحماض الدهنية.

٢- الليسثين: المركب الأميني فيه هو الكولين.

٣- السيفالين: المركب الأميني فيه هو الكولامين وأحياناً تُسمى فوسفاتيديل إيثانون أمين.

ب- الجليكوليبيدات

وهي عبارة عن ليبيدات تحتوى على كربوهيدرات وخاصةً سكر الجلاكتوز وتُسمى في هذه الحالة Galactolipids وذلك بالإضافة إلى الكحول والأحماض الدهنية وأحياناً يُطلق عليها Cerebroside.

جـ- الليبيدات الأمينية

وهي عبارة عن مركبات ليبيدية ترتبط مع البروتين.

٣- الليبيدات المشتقة Derived lipids

وهى عبارة عن نواتج تحلل الليبيدات وتشمل الأحماض الدهنية والكحولات ذات السلسلة الطويلة أو تكون حلقية ولا تذوب في الماء ومنها الإسترولات، فيتامين أ، الهيدروكربونات ومنها صبغة الكاروتين.

الزيوت والدهون الصالحة للأكل:

هي عبارة عن مخلوط من الجليسريدات الثلاثية وكميات بسيطة من المواد الأخرى التي تتكون طبيعياً أو أثناء عملية التصنيع أو تخزين الدهون، وعموماً تحتوى الزيوت الصالحة للأكل على جليسريدات ثلاثية وثنائية وأحادية وأحماض دهنية حرة وفوسفوليبيدات وأسترولات والفيتامينات الذائبة في الدهون ومركبات هيدروكربونية ونواتج الأكسدة ومعادن الآثار وجزء بسيط من الماء.

$$\begin{array}{l} H_2-C-OH\ \alpha \\ \quad\ | \\ H-C-OH\ \beta \\ \quad\ | \\ H_2-C-OH\ \alpha \end{array} + HO-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_1 \longrightarrow \begin{array}{l} H_2-C-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_1 \\ \quad\ | \\ H-C-OH \\ \quad\ | \\ H_2-C-OH \end{array} + H_2O$$

Glycerol　　Fatty acid　　Monoglyceride　　Water

$$\begin{array}{l} H_2-C-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_1 \\ \quad\ | \\ H-C-OH \\ \quad\ | \\ H_2-C-OH \end{array} + HO-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_1 \longrightarrow \begin{array}{l} H_2-C-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_1 \\ \quad\ | \\ H-C-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_2 \\ \quad\ | \\ H_2-C-OH \end{array} + H_2O$$

Monoglyceride　　Fatty acid　　Diglyceride　　Water

$$\begin{array}{l} H_2-C-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_1 \\ \quad\ | \\ H-C-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_2 \\ \quad\ | \\ H_2-C-OH \end{array} + HO-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_1 \longrightarrow \begin{array}{l} H_2-C-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_1 \\ \quad\ | \\ H-C-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_2 \\ \quad\ | \\ H_2-C-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_3 \end{array} + H_2O$$

Diglyceride　　Fatty acid　　Triglyceride　　Water

ويُلاحظ أن كحول الجليسرول ثلاثي الأيدروكسيل والأحماض الدهنية الأليفاتية أحادية الكربوكسيل ويتم التفاعل بين جزيء واحد من الجليسرول و ٣ جزيئات من الحامض الدهني الذي يفقد مجموعة OH – ، ويخرج ٣ جزيئات ماء ويتكون الجليسريد الثلاثي وقد يرتبط حامض دهني ويتكون الجليسريد الأحادي الناتج من تفاعل جزئ واحد من الحامض الدهني مع الجليسرول، في الزيوت والدهون الصالحة للأكل تكون خليطاً من الجليسريدات الثلاثية المختلفة والمتكونة من أحماض دهنية مختلفة وتُسمى في هذه الحالة بالجليسريدات المختلطة. وعادةً يندر وجود أحماض دهنية في صورة حرة إلا إذا حدث فساد أو تزنخ للزيت أثناء التخزين أو بفعل الإنزيمات المحللة للزيوت والدهون وخاصةً إنزيم الليبيز Lipase. ويتم تحليل الجليسريدات الثلاثية مائياً في وجود الماء والحرارة والأيدروجين وينتج من التحليل المائي الكامل كحول الجليسرول وثلاثة جزيئات من الأحماض الدهنية.

الخواص الطبيعية للزيوت والدهون

١- الذوبان

تذوب معظم الأحماض الدهنية في الماء تحت ضغط مرتفع وحرارة عالية ويتوقف ذلك على طول السلسلة الكربونية المكونة للحامض الدهني حيث تقل القابلية للذوبان بزيادة طول السلسلة كذلك فإن جميعها تذوب في المذيبات العضوية ولذلك تُستخدم هذه المذيبات في استخلاص الزيوت والدهون من المواد المحتوية عليها أثناء عملية التقدير.

٢- نقطة الانصهار

لا تُوجد نقطة انصهار محددة للدهون عامة وذلك راجع إلى أنه خليط غير متجانس من الجليسريدات المختلفة وتتوقف نقطة الانصهار على طبيعة الدهن وإلى نسب هذه المكونات إلى بعضها وكذلك مصدر الدهن نفسه هل هو حيواني أم نباتي، ويُلاحظ ما يلي بالنسبة لنقطة انصهار الدهن:

١- تزيد درجة الانصهار بزيادة طول السلسلة للحامض الدهني الداخل في تركيب الدهن.

٢- وجود الشوائب تقلل من نقطة الانصهار.

٣- زيادة درجة عدم التشبع أو وجود الرابطة المزدوجة يُقلل من نقطة أو درجة الانصهار.

٤- وجود موضع الرابطة المزدوجة له تأثير على نقطة الانصهار حيث تنخفض كلما بعد موضع الرابطة المزدوجة عن مجموعة الكربوكسيل في الحامض الدهني.

٥- الشكل الهندسي للجزيء، فمثلاً حامض الأوليك في الوضع Trans له درجة انصهار مقدارها ٤٤°م بينما في الوضع Cis حوالي ١٤°م، والوضع Trans يُسمى Eladic acid ولا يُمكن أن يُستفد منه الجسم وذلك لأن درجة انصهاره أعلى من درجة حرارة الجسم.

$$H - C - (CH_2)_7 - CH_3$$
$$||$$
$$H - C - (CH_2)_7 - COOH$$

Oleic acid (Cis form)
Melting point = 14°C

$$H - C - (CH_2)_7 - CH_3$$
$$||$$
$$HOOC - (CH_2)_7 - C - H$$

Eladic acid (Trans form)
Melting point = 44°C

وترجع أهمية نقطة الانصهار في الدهون المستخدمة في التغذية بحيث لا تزيد عن ٤٠°م حتى تكون قريبة من درجة حرارة الجسم وبالتالي في صورة سائلة داخل الجهاز الهضمي وبالتالي يسهل هضمها بواسطة الإنزيمات المحللة للدهون وكذلك امتصاصها داخل الجسم.

وتُقدر نقطة الانصهار بواسطة أنبوبة شعرية ضيقة مفتوحة الطرفين وتغمر داخل عينة الدهن مما يُؤدي إلى دخول عمود من الدهن داخل الأنبوبة، ثم يُزال الدهن العالق على الأنبوبة من الخارج وعن طريق حمام

مائي تُغمر الأنبوبة داخله بحيث يكون عمود الدهن أسفل سطح الماء وتُرفع درجة الحرارة بواسطة ترموستات وعند ملاحظة تغير لون الزيت إلى اللون الأصفر يكون قد وصلن إلى درجة الانصهار وتُقدر درجة الحرارة بواسطة الترمومتر والذي يكون مغمور في الحمام المائي (درجة الانصهار في مدى ٣٨- ٤٠°م).

٣- الامتصاص الضوئي

الدهون النقية وعديمة اللون ليس لها قدرة على امتصاص الضوء المرئي من ٤٠٠- ٧٥٠ نانوميتر كما أن الدهون الطبيعية قد تحتوى على بعض الصبغات التي يُمكن تقديرها بواسطة أجهزة قياس اللون، وليس للدهون الطبيعية أي مقدرة على امتصاص الضوء في المنطقة فوق البنفسجية وذلك راجع إلى عدم وجود النظام التبادلي للروابط المزدوجة مع الروابط الفردية ، ويُمكن استخدام الأشعة تحت الحمراء لدراسة خواص هذه المواد.

٤- معامل الانكسار

تزداد قيمة معامل الانكسار في الحالات الآتية:

١- زيادة الوزن الجزيئي وطول السلسلة الكربونية.

٢- زيادة درجة عدم تشبع الأحماض الدهنية.

٣- زيادة نظام التبادل بين الروابط الفردية والروابط الزوجية.

٤- انخفاض درجة الحرارة وزيادة الوزن الجزيئي.

٥- الجليسريدات الأحادية لها معامل انكسار أعلى من الجليسريدات الثلاثية المشبعة.

هذا وتقل قيمة معامل الانكسار في الحالات الآتية:

١- زيادة درجة التشبع.

٢- ارتفاع درجة الحرارة ونقص الوزن النوعي.

٣- وجود الجليسريدات الثلاثية بنسبة عالية.

ويتم تقدير معامل الانكسار بواسطة الرفراكتوميتر، وهي طريقة بسيطة وسريعة وتحتاج إلى كميات بسيطة من الزيت والدهن وإلى وقتٍ قصير، وتُستخدم في الكشف عن الغش في الزيوت والدهون المختلفة وكذلك تحديد نهاية عملية الهدرجة في إنتاج السمن الصناعي حيث إن هناك جداول خاصة تُوضح العلاقة بين الرقم اليودي ومعامل الانكسار للدهون المختلفة.

تقدير الدهن الخام في الأغذية

عادةً يُقال عليه المستخلص الإيثيري لأنه يتم عليه تقدير جميع المواد الذائبة في المذيبات وليس الدهن فقط حيث تشمل المواد الدهنية والإسترولات والمواد غير القابلة للتصبن، والطريقة العامة المستخدمة في التقدير هي طريقة سوكسلت. والشكل التالي يوضح فيه جهاز سوكسلت لتقدير الدهن في الأغذية.



شكل (٢٢) جهاز سوكسلت لتقدير الدهن في الأغذية.

الخواص الكيميائية للزيوت والدهون

١- **التحلل** Hydrolysis

تمتاز الزيوت والدهون بقابليتها للتحلل إلى مكوناتها من الجليسرول والأحماض الدهنية، ويتم التحلل بواسطة الإنزيمات وخاصةً إنزيم الليبيز، ونتيجة انفراد الأحماض الدهنية خاصةً القصيرة السلسلة تظهر رائحة غير مرغوبة نتيجة لانطلاق أحماض البيوتاريك والكابرويك وقد يكون مصدر الإنزيم بعض الكائنات الحية الدقيقة مثل البكتريا والفطر كما يحدث في تلوث بعض منتجات الألبان (قشدة- زبد) أو قد يكون مصدر الإنزيم من الأنسجة الحية كما في البذور الزيتية عند تخزينها على درجة حرارة مرتفعة أو حدوث تكسير أو تهشم لها كذلك يُساعد على انفراد الإنزيمات وإجراء عملية التحلل.

٢- **التصبن** Saponification

عند غلي الزيوت والدهون مع القواعد والقلويات في وجود الكحول المساعد على ذوبان الزيوت أو الدهون فإن ناتج التصبن يكون عبارة عن الجليسرول مع ملح الصوديوم أو البوتاسيوم للحامض الدهني حسب نوع القلوي المستخدم كما في المعادلة الآتية.

$$\begin{array}{l} H_2-C-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \\ \quad\ | \\ H-C-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \\ \quad\ | \\ H_2-C-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \end{array} + 3\ Na\,OH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3\ Na-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$$

Triglyceride | Sodium hydroxide | Glycerol | Sodium fatty acid salt

يُستفاد من هذا التفاعل معرفة رقم التصبن والذي يُعرف على أنه عدد ملليجرامات البوتاسا الكاوية الكحولية اللازمة لتصبن ١ جم من الزيت أو الدهن، ,يُفيد تقدير رقم التصبن في:

١- التفرقة بين الزيوت والدهون الصالحة للأكل أو الزيوت والدهون من أصل معدني.

٢- يُمكن معرفة الوزن الجزيئي.

المواد الغير قابلة للتصبن

وهى المواد التي تتواجد بعينة الزيت أو الدهن بعد تصبنها بالقلوي ويُمكن استخلاصها بواسطة مذيب مناسب وتبقى بدون تحلل أو تطاير عند تجفيفها على ٨٠°م، وتشمل هذه المواد الكحولات ذات الوزن الجزيئي العالي والمواد الهيدروكربونية والأسترولات مثل Phytostrols و Cholesterol وبعض الصبغات ويُفيد هذا الاختبار في الكشف عن درجة نقاوة الزيت عند تحضيره أو تصنيعه حيث يُعتبر الزيت ذا درجة النقاوة العالية يحتوى على ما لا يزيد عن ٢٪ من هذه المواد غير المتصبنة وتزيد هذه النسبة بعد إجراء عمليات التنقية.

٣- الرقم اليودي

يُعرف الرقم اليودي بأنه عبارة عن عدد جرامات اليود التي تُمتص بواسطة ١٠٠ جم من الزيت أو الدهن، وهو مقياس لدرجة عدم التشبع في الزيوت والدهون، هذا مع العلم بأن الزيوت والدهون المحتوية على أحماض دهنية مشبعة ليس لها رقم يودي.

فساد الزيوت والدهون Rancidity

تزنخ Rancidity الزيوت والدهون من أهم المشاكل التي تُواجه الأغذية المحتوية على نسبة عالية من المواد الدهنية كذلك أثناء تصنيع الزيوت والدهون ، وفيما يلي سنلقي الضوء على أنواع التزنخ وفساد الزيوت والدهون وكيفية التغلب عليه أو تأخير حدوثه . ومن المعروف أن الزيوت والدهون عبارة عن جليسريدات الأحماض الدهنية مع الجليسرول معنى ذلك أن هناك رابطة الإستر في الجليسريد ولذلك فإن جميع التحلل ينتج أساساً من كسر هذه الرابطة وانفصال الأحماض الدهنية في صورة حرة وقد يتم كسر هذه الرابطة بواسطة الإنزيمات المحللة للدهون في وجود الرطوبة ويُسمى هذا النوع بالتزنخ التحللي

. وقد يحدث التزنخ نتيجة لامتصاص الأكسجين ويُسمى بالتزنخ التأكسدي .Oxytitive rancidity وفى هذه الحالة تتكون مركبات البيروكسيد Peroxides ويتم أساساً هذا التحلل في وجود الأحماض الدهنية غير المشبعة ومركبات البيروكسيد عادةً غير ثابتة حيث قد تتحلل وتُعطي أحماضاً كيتونية ومركبات ألدهيدية وبعض هذه المركبات سامة مما يُؤدي إلى تغير في طعم ورائحة الزيت، وأحياناً قد يحدث التزنخ نتيجة لفعل بعض الفطريات ويتكون مركب Methyl keton ويُسمى هذا النوع بالتزنخ الكيتوني.

١- **التزنخ التحللي** Hydrolytic rancidity

أحياناً يُطلق عليه التزنخ المائي، ويرجع هذا النوع من التحلل إلى وجود إنزيم الليبيز في صورة نشطة ويكون مصدره من العينة نفسها أو من الكائنات الحية الدقيقة الملوثة للعينة، ويحدث هذا النوع على درجات الحرارة المنخفضة ويُمكن إيقافه تماماً بالمعاملة الحرارية على ١٥٠°م لمدة ١٥ دقيقة. وينتج عن هذا التحلل ظهور الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة في صورة حرة وهي المسئولة عن Off-odor وأيضاً الطعم المر في الدهون المزنخة بهذه الطريقة ويُلاحظ أن تحلل المواد الدهنية التي بها نسبة عالية من الأحماض الدهنية طويلة السلسلة لا تظهر بوضوح لأنها عديمة الرائحة على عكس الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة (أقل من ١٤- ١٦ ذرة كربون) ذات رائحة نفاذة وغير مرغوبة، وتتم هذه العملية ذاتياً خاصةً إذا وجدت نسبة بسيطة من الرطوبة لا تزيد عن ٠,٢٪ وينتج الجليسرول والأحماض الدهنية الحرة وذلك في حالة التخزين على درجات حرارة مرتفعة، ويُمكن تفادي هذا النوع بتقليل نسبة الرطوبة داخل المواد الدهنية كذلك تخزينها على حرارة منخفضة. ويظهر هذا النوع في منتجات الألبان وكذلك في بذرة النخيل وزيت جوز الهند حيث إن معظم الأحماض الدهنية السائدة فيها تحتوي على ٦: ١٢ ذرة كربون، ويصحب التحلل المائي عادةً ارتفاع في رقم الحموضة وقد تتكون بعض المواد السامة المرة.

٢- **التزنخ الكيتوني** Ketonic rancidity

في هذا النوع من التحلل يتم تكوين بعض الأحماض الكيتونية وذلك بواسطة الإنزيمات التي يُفرزها فطر *Aspergillus niger* وفيه تتم أكسدة الأحماض الدهنية المشبعة قصيرة السلسلة ويحدث أيضاً في الأحماض الدهنية البسيطة ذات الوزن الجزيئي المنخفض وتحدث الأكسدة عادةً عند ذرة الكربون بيتا ويُطلق أحياناً عليه β-oxidation ويُلاحظ أنه مثل التزنخ التحللي يحدث للأحماض الدهنية المشبعة.

$$CH_3-(CH_2)_5-CH_2-COOH \longrightarrow CH_3-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-COOH$$

Caprillic acid β α

بمعنى أن هذا النوع يُلاحظ فيه عدم إنفراد الأحماض الدهنية ﴿ صورة حرة وبالتالي ثبات رقم الحموضة ولكن يُمكن ملاحظة الرائحة الكيتونية المميزة وغير المرغوبة ﴿ الزيوت والدهون.

٣- **التزنخ التأكسدي** Oxidative rancidity

هذا النوع يحدث ﴿ حالة وجود الأحماض الدهنية غير المشبعة ﴿ تكوين الزيت أو الدهن ويتم ذلك عن طريق امتصاص الأكسجين ﴿ أماكن وجود الروابط الزوجية ﴿ الجزيء حيث إن وجودها يُعتبر عاملاً مساعداً قوياً لتفاعلات الأكسدة، وتحدث أولاً بامتصاص الأكسجين بواسطة الروابط المزدوجة وتتكون مركبات البيروكسيد المسئولة عن الطعم والرائحة غير المرغوبة ويُساعد على ذلك وجود الهواء الجوى والرطوبة والضوء وبعض المعادن الثقيلة مثل النحاس والحديد كذلك احتواء الزيت على أحماض عديدة ﴿ درجة عدم التشبع ونقص أو عدم وجود المواد المانعة للأكسدة، ومن أهم التغيرات التي تحدث ﴿ المنتجات الزيتية بعد هذا النوع من التأكسد:

١- هدم الفيتامينات القابلة للذوبان ﴿ الدهون مثلA.D.E.K

٢- هدم الأحماض الدهنية الأساسية.

٣- ظهور روائح غريبة غير مرغوبة نتيجة لتكون مركبات البيروكسيدات.

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH \xrightarrow{O_2} CH_3(CH_2)_7-\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-(CH_2)_7-COOH$$

$$\qquad\qquad O-O$$

Oleic acid (A) Peroxides or

$$CH_3-(CH_2)_7-\overset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{C}}-(CH_2)_7-COOH \quad (\text{C–C bridged by } O)$$

(B) Epoxides

من ذلك نجد أن التفاعل A يحدث امتصاص أكسجين على ذرتي الكربون المكونتين للرابطة الزوجية ﴿ حمض الأوليك ويتكون مركب Peroxides، وأحياناً قد يحدث ارتباط للأوكسجين مع الرابطة المزدوجة مباشرة مثل تفاعل B مكوناً مركبات تُسمى Epoxides وهذه المركبات غير ثابتة وتتحلل مكونةً ألدهيدات وكيوتونات مسببة الفساد والتزنخ.

في هذا التفسير المفروض أن الزيوت التي حدث بها هذا النوع من التزنخ يقل فيها الرقم اليودي وذلك بناء على اختفاء الروابط الزوجية في الجزيء وبذلك أصبح هذا التفسير غير سليم.

التفسير الحديث (نظرية Hydroperoxides):

$$R_1 - \overset{11}{CH_2} - \overset{10}{CH} = \overset{9}{CH} - \underset{OOH}{\overset{8}{CH}} - R_2 \quad (A)$$

$$R_1 - \overset{11}{CH} = \overset{10}{CH} - \underset{OOH}{\overset{9}{CH}} - \overset{8}{CH_2} - R_2 \quad (C)$$

$$R_1 - \underset{OOH}{\overset{11}{CH}} - \overset{10}{CH} = \overset{9}{CH} - \overset{8}{CH_2} - R_2 \quad (B)$$

$$R_1 - \overset{11}{CH_2} - \underset{OOH}{\overset{10}{CH}} - \overset{9}{CH} = \overset{8}{CH} - R_2 \quad (D)$$

$R_1 = CH_3 - (CH_2)_6 -$ $\quad$ $R_2 = -(CH_2)_6 - COOH$

وفى هذه الحالة يتم التفاعل على ذرة الكربون المجاورة للرابطة المزدوجة بمعنى أنه يتم على ذرة الكربون رقم ٨ أو ١١ (كما في A و B) حيث إن وجود الرابطة المزدوجة بجوارهما يجعل هاتين الذرتين مركزاً نشطاً للتفاعل وفى هذه الحالة يُعتبر التفاعل تفاعلاً إضافياً وتبقى الرابطة المزدوجة كما هي بدون تشبع ويظل الرقم اليودي ثابتاً.

والافتراض الآخر هو أن يتم حدوث الأكسدة على ذرات الكربون ٩ أو ١٠ الداخلة في تكوين الرابطة المزدوجة ولكن في هذه الحالة تحدث هجرة للرابطة المزدوجة، فمثلاً لو حدث تفاعل على ذرة كربون رقم ٩ فإن الرابطة المزدوجة تنتقل إلى ذرة الكربون بين ١٠ و ١١ (C) أما إذا حدث التفاعل على ذرة الكربون رقم ١٠ المكونة للرابطة المزدوجة فإن الرابطة المزدوجة تنتقل إلى ذرة الكربون بين ٩ و ٨ (D).

وكذلك في جميع الحالات تكون هناك مركبات مشابهات (أربعة) بنسب مختلفة حسب درجة التفاعل وتتكون مركبات Hydroperoxides على ذرات الكربون ٨ ، ١١ أو ٩ ، ١٠ وهذه المركبات تُعتبر غير ثابتة وتتحل في وجود الماء إلى أحماض ألدهيدية ومكونات كيتونية مسئولة عن الفساد أو التزنخ ويُلاحظ في هذا التفسير ثابت الروابط المزدوجة داخل الجزيء وبالتالي عدم اختلاف أو تغير في الرقم اليودي.

العوامل التي تساعد على الأكسدة الذاتية Auto-oxidation

١- درجة عدم تشبع الزيت أو الدهن

وجد أن العدد الكلى للروابط المزدوجة في الزيت أو الدهن له تأثير على قابلية الزيت للأكسدة الذاتية فمثلاً الزيت الذي يحتوى على الأوليك بنسبة كبيرة تكون قابليته للأكسدة أقل بالنسبة للزيوت المحتوية على حامض اللينولينك حيث إن الأول يحتوى على رابطة مزدوجة واحدة بينما الآخر يحتوى على ٣ روابط زوجية.

٢- الأكسجين

يُعتبر عاملاً هاماً وأساسياً لبدء الأكسدة ويقل عند الضغط المنخفض ولذلك فإن إزالة الأكسجين من الزيوت أو الدهون عند تصنيعها أو أثناء التخزين يُعتبر عاملاً أساسياً لوقايتها من الفساد أو الأكسدة وذلك بتعبئتها في عبوات خالية من الأكسجين أو بها غاز خامل من النيتروجين.

٣- الضوء

وجد أن معظم الأشعة الضوئية تعمل على أكسدة الدهون ومنها الأشعة فوق البنفسجية وتحت الحمراء حيث إن الأشعة فوق البنفسجية لها طاقة مرتفعة وتُسبب تأين الأكسجين في الهواء المحيط بالزيت ويتكون مركب الأوزون وهو معروف بشدة كفاءته في الأكسدة، وكذلك فإن أشعة جاما تُعتبر من أقوى صور الإشعاع في أكسدة الزيوت والدهون ويرجع ذلك أساساً إلى قدرتها على تكوين الأصول الحرة في المواد المعرّضة لها.

٤- درجة الحرارة

وجد أن ارتفاع الحرارة يُساعد على تفاعلات الأكسدة وزيادة معدلها ولذلك يجب تخزين المواد الغذائية المحتوية على زيت أو دهن بنسبة عالية على درجات الحرارة المنخفضة.

٥- الرطوبة والماء

معروف أن جميع التفاعلات الكيميائية يلزمها الماء وبالتالي يتم التفاعل، وبذلك فإن نقص الرطوبة في المواد الغذائية المحتوية على زيت أو دهن تُؤدي إلى تقليل أكسدة الدهن حيث إن الكميات المنخفضة من الرطوبة تعمل على تثبيت امتصاص الأكسجين اللازم لبدء عملية الأكسدة.

٦- المعادن

تعمل آثار المعادن الثقيلة مثل النحاس والحديد كمنشطات أو بادئات الأكسدة Peroxidation ولذلك يُراعى في العمليات التصنيعية المختلفة في الأغذية المحتوية على الدهن تجنب تلوثها بالمعادن عند التصنيع. والجدول التالي يُوضح فيه اسم العامل المساعد على الأكسدة وكيفية التغلب عليه.

جدول (٩) مسببات الأكسدة الذاتية وكيفية التغلب عليها.

العامل المساعد للأكسدة	كيفية التغلب عليه
درجة الحرارة العالية	التبريد
الضوء (الأشعة فوق البنفسجية U.V.)	عبوات معتمة أو ملونة
الأشعة المؤينة x ، a ، β ، α	عبوات معتمة واللف الجيد
البيروكسيد	طرد الأكسجين

الإنزيمات (الليبيز)	المعاملة الحرارية
المواد المساعدة (الحديد العضوي مثل الموجود في الهيموجلوبين)	مواد مضادة للأكسدة
آثار المعادن كالنحاس والحديد	إضافة مواد مخلبية

المواد المضادة للأكسدة Antioxidants

تُعرف هذه المواد بأنها المواد التي لها المقدرة على إعطاء الهيدروجين وتُسمى Hydrogen donor أي مواد مختزلة أو المواد التي تستقبل الأصول الحرة المتكونة أثناء عملية الأكسدة وبذلك توقف التفاعل المتسلسل ويُفسر ميكانيكيتها كالآتي:

$$ROOH + A \longrightarrow ROO + AH$$

وهذه المواد تتفاعل مع الهيدروبروكسيد Hydroperoxide radical وبالتالي توقف التفاعل . وتحتوى معظم الدهون والزيوت غير النقية على بعض المواد التي يكون لها فعل واق ضد الأكسدة الذاتية ومثل هذه المركبات مجموعة التوكوفيرولات (فيتامين E) وهي تتواجد في الأنسجة النباتية والحيوانية ولها تأثير كبير في تأخير أو منع تزنخ الأكسيد ، وعموماً فإن هذه المواد تهدم بواسطة الحرارة المستخدمة في تنقية وتصنيع الزيوت والدهون. ويُوجد نوعان من المواد المضادة للأكسدة وهي إما أن تكون مواد طبيعية أو مواد صناعية. وهناك عدة شروط يجب توفرها في المواد الصناعية المستخدمة في الزيوت والدهون وهى:

١- أن يكون مسموحاً باستخدامها في الأغذية.

٢- ليس لها تأثير سام أو آثار جانبية أخرى.

٣- تكون فعالة في التركيزات المنخفضة.

٤- ألا تُؤدي إلى تغير في خواص الناتج المضافة إليه سواء من حيث اللون أو الطعم أو الرائحة.

٥- أن يكون مصرحاً وموافقاً على استخدامها من هيئة الأغذية والعقاقير Food Drug Administration .ولكن معظم هذه المواد تختلف في مدى تأثيرها المضاد للأكسدة وفاعليتها على ثبات المنتجات الدهنية ولذلك فإنه عادةً ما يُستخدم خليط من بعض هذه المواد وذلك للعمل على زيادة ثبات هذه الأغذية المرتفعة في نسبة الدهن، واستخدم في أول الأمر خليط من المواد التالية:

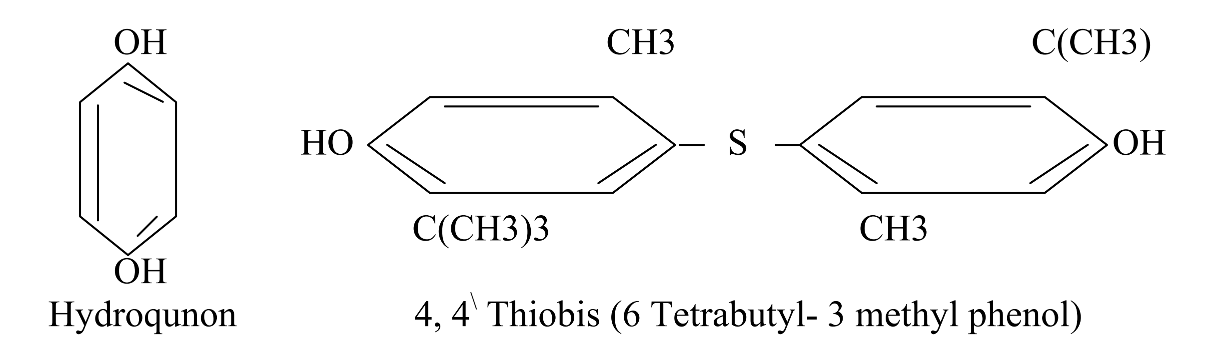
BHA: Butlated Hydroxy Anisol
PG: Pyrogallate
Citric acid, Tartaric acid, Ascorbic acid, H_3PO_4

وقد استخدمت هذه المركبات في صناعة المسلي الصناعي Shortening وذلك للعمل على ثبات دهن الخنزير ضد الأكسدة أثناء التصنيع، أما المركبات الحامضية السابق ذكرها فإن فائدتها هي العمل

على خلب أو كلبشة Chelating آثار المعادن وتُسمى هذه المواد التي تخلب المعادن وتحولها إلى صورة غير فعالة باسم المواد المخلبية Chelating agents وهناك اصطلاح آخر يُطلق عليه المركبات الحامضية التي تقوم بنفس الدور تجاه المعادن وهي تُساعد في فعل المواد المضادة للأكسدة الأخرى وتُسمى بـ Synergists ، عموماً تقع المواد المضادة للأكسدة تحت ٣ أقسام هي:

١- **مجموعة الفينولات** Phenols

وهى الشائعة حيث يكون المطلوب عدم تغيير اللون للناتج النهائي المستخدمة فيه كذلك فإن سميتها تُعتبر أقل من المواد الأخرى وأبسط مثال لهذه المركبات ما يلي:

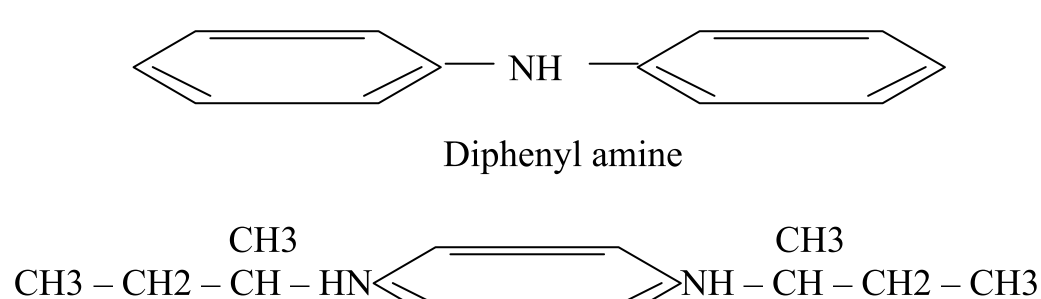


Hydroqunon

4, 4\ Thiobis (6 Tetrabutyl- 3 methyl phenol)

٢- **مجموعة الأمين** Amines

وهى مواد مضادة للأكسدة تحتوى على مجموعة أمين أو داي أمين ملتصقة مع حلقة البنزين غير المشبعة وهي فعالة جداً في التركيزات المنخفضة منه ويُعاب عليها أن لها تأثير سام كذلك تُعطي تغيراً في لون الزيت عند أكسدتها أو تفاعلاتها مع المعادن لتكوين أملاح وتمتاز بأنها ثابتة ضد الحرارة المستخدمة في التصنيع ومعظم المركبات المحتوية على الداي أمين فعالة ضد الأوزون واستخدمت في بداية الأمر في صناعة المطاط لحمايته من الأكسدة ومنها:



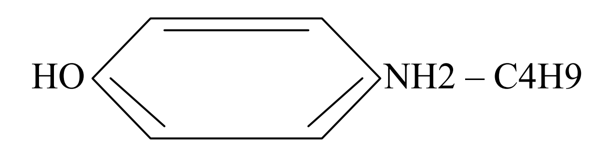
Diphenyl amine

N, N\ Di Sec butyl P. Phenyl diamine

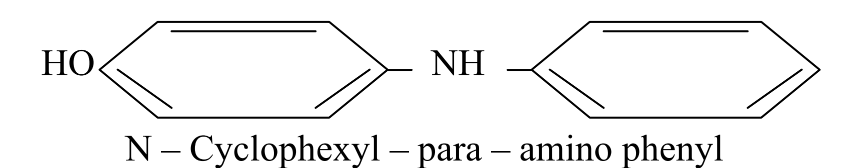
N, N\ Diphenyl para phenyl diamine

٣- **مجموعة الأميدوفينول** Aminophenols

وهذه المركبات تحتوى على كل من مجموعة الفينول والأمين كمراكز فعالة ضد الأكسدة وتُستخدم بكثرة في صناعة الزيوت والدهون وكذلك في صناعات البترول لمنع تكون المواد الصمغية عند إنتاج الجازولين.



N – Butyl – para – amino phenyl



N – Cyclophexyl – para – amino phenyl

ومعظم هذه المواد تتماثل في تركيب جزيئاتها من حيث احتوائها على حلقة البنزين غير المشبعة واختلاف المجاميع الفعالة الموجودة عليها فقد تكون مجموعة OH – أو مجموعة أمين أو كلاً من المجموعتين معاً . وبالرغم من وجود مجاميع OH – والأمين في التركيب الحلقي لهذه المركبات فقد وجد أنه بإحلال بعض المجاميع المعينة على مواضع معينة من حلقة البنزين يزيد من فاعلية هذه المركبات ضد الأكسدة ومنها إحلال أصل الكيلي في الموضع أرثو أو بارا- كذلك إضافة مجموعة البيوتايل في الموضع أرثو يزيد من فاعلية هذه المركبات في منع أو تأخير الأكسدة في الزيوت والدهون.

ميكانيكية فعل المواد المضادة للأكسدة

وجد أن هناك أربعة احتمالات تقوم بها المواد المانعة للأكسدة وهى:

١- إعطاء الهيدروجين اللازم لوقف التفاعل التسلسلي.

٢- إعطاء الإلكترون اللازم لتشبيع أو اكتمال تفاعلات الأصول الحرة المتكونة.

٣- إضافة الليبيدات إلى الحلقة البنزينية للمادة المضادة للأكسدة.

٤- تكوين مركب معقد من الزيت والحلقة البنزينية يقاوم الأكسدة.

الاختبارات المختلفة للكشف عن التزنخ في الزيوت والدهون

هناك عدة اختبارات كيميائية يُمكن منها معرفة الكشف عن التزنخ التأكسدي في الزيوت والدهون ومعرفة درجة الفساد وهي:

١- رقم الحموضة

يزداد هذا الرقم مع زيادة تحلل وتزنخ الدهن ويُعتبر مقياساً على صلاحية الزيت للأكل وخلوه من الأكسدة، كذلك يُعتبر دليلاً على ظروف التخزين السابقة للبذرة قبل عملية إنتاج الزيت.

٢- رقم البيروكسيد

مما سبق اتضح أن نواتج التزنخ في الزيوت والدهون هو مركبات فوق الأكاسيد وبتقدير هذه المركبات يُمكن معرفة فساد الزيت أو الدهن وبواسطة هذا الاختبار يُمكن الكشف عن مدى تقدم الفساد وهو أحد الاختبارات الروتينية التي تُجرى للكشف عن التزنخ في الزيوت والدهون.

٣- رقم حمض الثيوباربيوتيريك Thiobarbituric acid value (TBA value)

يُعتبر هذا الاختبار من الاختبارات الحساسة والدقيقة للكشف عن التزنخ في مراحله المختلفة في حالة عدم ظهور أو أعراض حسية مثل التغير في الطعم واللون والرائحة في الزيت، ويعتمد أساساً على تفاعل المركبات الوسيطة الناتجة من الأكسدة مثل Dimalonic aldyhide مع حمض Thiobarbituric

$$\text{Dimalonic aldhyide} + \text{TBA} \xrightarrow[4]{\text{pH}} \text{Malonic aldyihide TBA complex}$$

وناتج التفاعل عبارة عن مركب معقد من Malonic aldyhide TBA ويمتاز بأنه ذو لون Pink في الوسط الحامضي ويتكون هذا اللون بالتسخين في حمام مائي لمدة نصف ساعة.

٤- اختبار مدى ثبات الزيت أو الدهن (الفترة التمهيدية) Induction period

تُعرف الفترة التمهيدية بأنها الوقت الذي يمر بالساعات أو الأيام الذي يمر قبل أن يبدأ التزنخ في الزيت عند تعريضه للأوكسجين ويُعتبر مقياساً لمدى احتواء الزيت أو الدهن على المواد المانعة للأكسدة الطبيعية الموجودة فيه كذلك يُعتبر دليلاً على مدى جودة عمليات التنقية، ويتم بواسطة تقدير رقم البيروكسيد في الزيت أو الدهن بعد تعريضه لتيار من الأكسجين.

٥- الكشف عن الألدهيد وتقدير رقم الألدهيد

يتم الكشف عن المركبات الألدهيدية كنواتج لعملية الأكسدة ويتكون لون أصفر بين الألدهيد والبنزيدين ويُمكن قياس هذا اللون على موجة ضوئية مقدارها ٤٣٠ نانوميتر، وهذا التفاعل

مبني على أساس التفاعل بين البنزيدين وألفا وبيتا ألدهيد غير المشبعة وكلما زادت شدة اللون الأصفر دل على زيادة معدل التزنخ أو الفساد.

٦- الكشف عن الكيتون

ينتج مركب الميثيل كيتون من التزنخ الكيتوني الناتج عن فعل الميكروبات والفطريات وهو يُكون لوناً أحمر مع مركب Salcal aldehyde.

٧- تقدير رقم الإيبوكسيد Epoxides

ويُعبر عنه بكمية البوتاسا الكاوية بالمليجرام لكل جرام من الزيت أو الدهن.

٨- فحص المنتجات الدهنية المعرضة لدرجات حرارة مرتفعة أثناء التصنيع

فمثلاً عند التحمير أو الخبيز تصل الحرارة إلى ١٦٠- ٢٠٠°م وبذلك يحدث تغيرات أكسيدية مختلفة وتتوقف على تركيب الزيت وطول فترة تعرضه للحرارة وأهم مظاهر الفساد ما يلي:

١- تكوين ريم أو رغوة بيضاء نتيجة الغليان.

٢- دكانة لون الزيت باستمرار الغليان.

٣- رسوب نواتج البلمرة (مركبات إسفنجية مطاطة) تُرسب عند قاع الوعاء عند تكرار تسخين الزيت.

٤- زيادة محتوى الزيت من الأحماض الدهنية الحرة ومركبات الكربونيل غير المتطايرة وتكوين مركبات الأيبوكسيد.

٥- ارتفاع لزوجة الزيت.

بعض الاختبارات الوصفية المتخصصة لأنواع معينة من الزيوت

١- اختبار هالفن لزيت بذرة القطن Halphen test

يعتمد هذا الاختبار على ظهور لون وردي عند معاملة العينة مع محلول هالفن وذلك راجع إلى وجود حمض Cyclo-propenoid acid في زيت بذرة القطن ويجب أن تكون نسبة زيت بذرة القطن في العينة ٢٪ فأكثر هذا وتتناسب شدة اللون المتكون مع كمية زيت بذرة القطن في العينة ويجب ملاحظة الآتي:

١- الزيوت المعرضة لدرجة حرارة ٢٢٥°م أو أعلى تُعطى نتيجة إيجابية مع هذا الاختبار.

٢- الزيوت التي تعرضت لمعاملات حرارية تكون شدة اللون المتكون منخفضة.

٣- عملية الهدرجة تُؤثر أيضاً ولا تُعطي نتيجة موجبة مع هذا الاختبار.

٤- تغذية الحيوانات على علائق تحتوى على كسب بذرة القطن يُؤدي ذلك إلى إعطاء نتائج موجبة مع الزبد الناتج منها.

ويجرى الاختبار بأخذ ٢,٥ مل من العينة في أنبوبة اختبار ذات سدادة وأضف إليها ٢,٥ مل من محلول هالفن وأقفل الأنبوبة ورج جيداً ثم ضعها في حمام يغلي لمدة ٣٠ دقيقة ثم لاحظ ظهور لون وردي دليل على وجود زيت القطن في العينة.

٢- اختبار بدوين لزيت السمسم Baudouin test

يمتاز زيت السمسم باحتوائه على كلٍ من Sesamo و Sesmolin وهي تُعطى لوناً أحمر عند معاملة الزيت بحامض الهيدروكلوريك المركز في وجود السكروز ويجب ألا تقل نسبة زيت السمسم في العينة عن ١٪ هذا مع ملاحظة أن الدهون المنتجة من حيوانات تم تغذيتها على كسب السمسم تُعطي تفاعلاً موجباً مع هذا الاختبار. ويجر الاختبار بأخذ ٢ مل من الزيت أو الدهن المنصهر في أنبوبة اختبار ويضاف إليها ١ مل حمض الهيدروكلوريك المركز يحتوي على ١٪ سكروز ورج جيداً ثم تترك الأنبوبة جانباً لمدة خمس دقائق، ولاحظ ظهور لون أحمر في الطبقة السفلى.

٣- اختبار زيت بذرة المشمش والخوخ بطريقة بيبر Bieber's test

ويتم الاختبار بخلط ٥ مل من زيت اللوز مع ١ مل من مخلوط الحمض السابق تحضيره (اخلط أوزاناً متساوية من الماء المقطر وحمض الكبريتيك المركز وحمض النيتريك المدخن (كثافة نوعية ١,٤٥)، واجعل الكأس مغموراً في ماء بارد مع الحذر أثناء الخلط) ورج بشدة في دورق مخروطي سعة ١٠٠ مل، ثم اترك الدورق جانباً لمدة ١٥ دقيقة ولاحظ تكون مخلوط أبيض وفي حالة وجود زيت المشمش أو الخوخ بنسبة ٣٠٪ أو أكثر فإن المخلوط الأبيض المتكون يُعطي لوناً وردياً Pink بينما زيت اللوز النقي يُعطي مع هذا التفاعل لوناً بنياً خفيفاً.

٤- التعرف على زيت السمك Detection of fish oil

يجرى هذا الاختبار بأخذ ٠,٥ مل من الزيت في ١٠ مل إيثير جاف ويضاف إليها ١٠ مل من المخلوط السابق تحضيره (٢٨ جزء حمض خليك ثلجي و ١ جزء بروم و ٤ أجزاء نيتروبنزين) ثم ترج محتويات الدورق جيداً، إذا كان بالعينة زيت السمك أو أي زيت جاف مثل زيت الكتان يُشاهد تكوين راسب بسرعة.

٥- اختبار كشف الشحم الحيواني بالميكروسكوب

في حالة وجود شحم البقر أو زيت مجمد يُوزن ١ جرام في أنبوبة اختبار و ٢ جرام في أنبوبة أخرى ثم يُضاف إلى كل عينة ١٠٠ مل من الإيثير كثافته ٠,٧٧٣ ثم تُسد الأنبوبتان بقطن وتُترك لمدة ثلاثين دقيقة في ماء على درجة الصفر أو لمدة ٢٣ ساعة على درجة ٢٠°م ويُفضل الماء على درجة الصفر ثم يُجرى سحب

كمية من البلورات بواسطة أنبوبة زجاجية مفتوحة الطرفين. ثم يُوضع بعض البلورات في وسط نقطتين من الزيت على شريحة الميكروسكوب وتُغطى بسرعة بواسطة غطاء الشريحة ثم يُكشف عليها بالميكروسكوب، في حالة وجود شحم حيواني تترسب ببلورات.

أسئلة

١- تُقسم الدهون على أساس نواتج التحلل المائي إلى ما يلي:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

٢-

٢-

أ- تزيد درجة الانصهار كلما قصر طول سلسلة الحامض الدهني الداخل في تركيب الدهن.

ب- زيادة درجة عدم التشبع أو وجود الرابطة المزدوجة يزيد من نقطة أو درجة الانصهار.

جـ- تنخفض نقطة الانصهار كلما بعد موضع الرابطة المزدوجة عن مجموعة الكربوكسيل في الحامض الدهني.

د- حامض الأوليك في الوضع Trans له درجة انصهار أعلى عن حمض الأوليك في الوضع Cis..

هـ- الدهون النقية وعديمة اللون ليس لها قدرة على امتصاص الضوء المرئي.

و- تزداد قيمة معامل الانكسار مع انخفاض الوزن الجزيئي ودرجة عدم تشبع الأحماض الدهنية.

٣- اذكر فقط أنواع التزنخ التي تظهر في الزيوت والدهون ذاكرا مسببات ظهور كل نوع.

أ- ....

....

ب- ....

....

جـ- ....

....

٤- باختصار اذكر العوامل التي تساعد على الأكسدة الذاتية وكيفية التغلب عليها

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

د- ....

هـ- ....

و- ....

٥- تقع المواد المضادة للأكسدة تحت ٣ أقسام هي:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

٦- أذكر احتمالات فعل المواد المانعة للأكسدة عند إضافتها للزيوت والدهون.

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

٧- من الاختبارات الكيميائية للكشف عن التزنخ التأكسدي ودرجة الفساد في الزيوت والدهون هي:

أ- ....

ب- ....

جـ- ....

د- ....

هـ- ....

و- ....

أذكر اسم الاختبار المستخدم في التعرف على الزيوت الآتية وصفيا:

أ- زيت بذرة القطن..

٢- زيت السمسم..

٣- زيت بذرة المشمش والخوخ ....

٤- زيت السمك ....

المراجع

أولا: المراجع العربية

١- أساسيات كيمياء الأغذية- ترجمة د. حنفي عبدالعزيز هاشم، د. أحمد عبدالمنعم عسكر- الدار العربية للنشر والتوزيع- القاهرة- جمهورية مصر العربية- ١٩٩٦.

٢- تحليل الأغذية- د. إبراهيم محمد حسن، د. عاطف أنور أبوعرب- دار الفجر للنشر والتوزيع- القاهرة- جمهورية مصر العربية- ٢٠٠٣.

٣- صناعة الزيوت والدهون- كيميائي فؤاد عبدالعزيز أحمد الشيخ- دار النشر للجامعات المصرية- مكتبة الوفاء- القاهرة- جمهورية مصر العربية- ١٩٩٣.

٤- الكيمياء الحيوية الزراعية- د. محمد عبدالمنعم كمال- دار النهضة العربية للنشر- القاهرة- جمهورية مصر العربية- ١٩٦٨.

٥- كيمياء وتحليل الأغذية- الطبعة الأولى- د. محمد أمان، د. محمد يوسف- مكتبة المعارف الحديثة- الإسكندرية- جمهورية مصر العربية- ١٩٩٦.

٦- كيمياء وتحليل الأغذية- د. مصطفى صفوت محمد، د. محمد حسيب حافظ رجب، د. محمد البسيوني زويل- دار نشر الثقافة- الإسكندرية- جمهورية مصر العربية- ١٩٦٣.

ثانيا: المراجع الأجنبية

1- Akoh, C. C. and Min, D. B. (1997). Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology. Marcell Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong.

2- AOAC (1995). Official Methods of Analysis, 16th ed. AOAC International, Gaithersburg, MD.

3- AOCS (1980). American Oil Chemistry Society. Official Methods of Food Analysis. Am. Oil Chemiste Soc., Chicago.

4- Berette, R., Kochan, S. J. and Plenkoweski, J. J. (1984). Karl Fisher determination of water in oils and fats: International Collaboration Study. J. AOAC 67, 299-301.

5- Fennema, O. R. (1995). Food Chemistry. 3rd ed. O. R. Fennema (Ed), Marcell Dekker, Inc., USA.

6- Harris, D. C. (1995). Quantitative Chemical Analysis, 4th ed. W. Freeman (Ed), Champan and Hall, New York.

7- Hoffmann, G. (1986). Quality Control in the Food Industry. Vol. 1 and 2, 2nd ed. Academic Press Inc. London. Ltd.

8- IUPAC (1979). Standard Methods for the Analysis of Oil, Fats and Derivatives 6th ed.C. Paquot (Ed) Pergaman Press, New York.

9- Kosikowski, R. V. (1986). In membrane separations in Biotechnology, W. C. Mc Gregor (Ed). Pp. 201- 254. Marcell Dekker, Inc., New York.

10- Nilson, S. S. (1998). Food Analysis. 2nd ed. An Aspen Publication, Aspen Publishers, Inc. Gaithersburg, Maryland, USA.

11- Pomeranz, Y. and Meloan, C. (1994). Food Analysis: Theory and Practice. 3rd Champan and Hall, New York.

12- Wong, D. W. S. (1989). Mechanism and Theory in Food Chemistry. AVI., Van Nostrand Reinhold. New York.

المحتويات